

PCT/IB05/2161
REC'D 06 JUL 2005
PCT
WPO

PCT/IB 05 / 02161
(06.07.05)



COPIA CERTIFICADA

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta SOLICITUD, DESCRIPCIÓN, REIVINDICACIONES Y RESUMEN de PATENTE.

Número PA/a/2005/001211 presentada en este Organismo, con fecha 31 DE ENERO DE 2005.

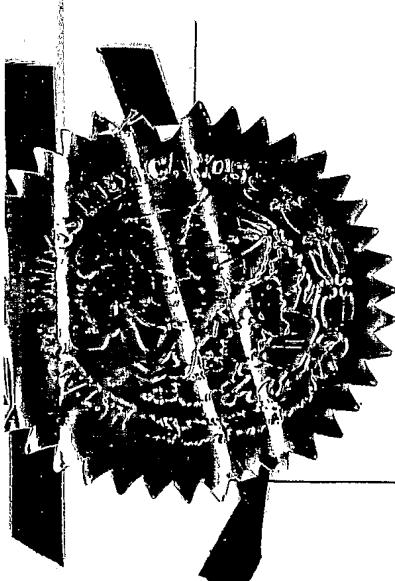
PRIORITY DOCUMENT

México, D.F. 11 de marzo de 2005.

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

LA COORDINADORA DEPARTAMENTAL
DE ARCHIVO DE PATENTES.

T.B.A. YOLANDA JARDÓN HERNÁNDEZ





Solicitud de Patente
 Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
 Solicitud de Registro de Diseño Industrial
 Modelo Industrial Dibujo Industrial

Uso exclusivo Delegaciones
Subdelegaciones de la Secretaría
Economía y Oficinas Regionales
IMPI.

Sello

Folio de entrada

Fecha y hora de recepción

INSTITUTO MEXICANO DE
LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Dirección Divisional de Patentes

Expediente: PA/a/2005/001211
Fecha: 31/ENE/2005 Hora: 09:24
Folio: PA/E/2005/0005881

187581



Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)

El solicitante es el inventor El solicitante es el causahabiente
 1) Nombre (s): GCC TECHNOLOGY AND PROCESSES S.A.
 2) Nacionalidad (es): SUIZA
 3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AVENUE DE RUMINE 37, CH-1005 LAUSANNE
 Población, Estado y País: SUIZA
 4) Teléfono (clave): 5) Fax (clave):

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)

6) Nombre (s): Armando García Luna, Jaime Valenzuela Grado
 7) Nacionalidad (es): Mexicana
 8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:

Inventor 1: Avenida Linda Vista no. 117, Col. Linda Vista, C.P.
 Inventor 2: Calle Quinta No. 6705, Col. Nombre de Dios, C.P. 31110.

Población, Estado y País: Inventor 1: Guadalupe, Nuevo León, México. Inventor 2: Chihuahua, Chihuahua, México.
 9) Teléfono (clave): 10) Fax (clave):

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO (S)

11) Nombre (s): Patricia Gaytán Guzmán 12) R.G.P.:
 13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:
 Cerrada del Club no. 6, Fraccionamiento Villas Kent, Col. La Asunción, C.P. 52140
 Población, Estado y País: Metepec, Edo. de México 14) Teléfono (clave): 15) Fax (clave):
 16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones:

17) Denominación o Título de la Invención:

Microsílica mejorada, su aplicación como material puzolánico y métodos para su obtención

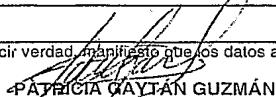
18) Fecha de divulgación previa	19) Clasificación Internacional	uso exclusivo del IMPI
Día _____ Mes _____ Año _____		
20) Divisional de la solicitud	21) Fecha de presentación	
Número _____	Figura jurídica _____	Día _____ Mes _____ Año _____
22) Prioridad Reclamada:	Fecha de presentación	No. de serie
País _____	Día _____ Mes _____ Año _____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Lista de verificación (uso interno)

No. Hojas	No. Hojas
X 1	Comprobante de pago de la tarifa
X 32	Descripción y reivindicación (es) de la invención
X 21	Dibujo (s) en su caso
X 1	Resumen de la descripción de la invención
X 1	Documento que acredita la personalidad del apoderado
	DRAIG.
	58
	TOTAL DE HOJAS

Observaciones:

Bajo protesta de decir verdad manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.

 PATRICIA GAYTÁN GUZMÁN

México, D.F., 31 de enero de 2005

Consideraciones generales para su llenado:

- Este formato de solicitud debe llenarse preferentemente a máquina, no obstante podrá presentarse con letra de molde legible y su distribución es gratuita.
- Este formato de solicitud debe presentarse por duplicado.
- Sólo se recibirá el formato de solicitud debidamente requisitado y en idioma español.
- El formato de solicitud y sus documentos anexos deben presentarse en el Coordinación Departamental de Recepción y Control de Documentos de la Dirección Divisional de Patentes del IMPI, ubicado en Arenal 550, Colonia Tepepan Xochimilco, Delegación Xochimilco, C.P. 16020, México, D.F., en el horario de 8:45 a 16:00 horas de lunes a viernes o en la ventanilla de las Delegaciones o Subdelegaciones Federales de la Secretaría de Economía u Oficinas Regionales del IMPI.
- La firma del solicitante debe ser autógrafa en cada formato de solicitud.
- En el formato de solicitud marque con una cruz en el recuadro la solicitud que desea presentar.
- En caso de Registro de Diseño Industrial señale además si se trata de un modelo o un dibujo.
- La denominación o título debe ser connotativa de la invención.
- Si la invención fue divulgada dentro de los doce meses previos a la fecha de presentación de la solicitud, indique la fecha de divulgación y anexe la información comprobatoria que marca el Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.
- En la solicitud de invención que sea divisional de una solicitud previamente presentada, deberá proporcionar el número de expediente, la figura jurídica y la fecha de presentación de dicha solicitud.
- El derecho de reclamar la prioridad sólo tiene lugar si la presente solicitud ha sido previamente presentada en algún país miembro del Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial. Proporcionar los siguientes datos:
- País donde se presentó por primera vez la solicitud, fecha y número asignado a la solicitud en dicho país.
- Las solicitudes podrán remitirse por correo, servicios de mensajería u otros equivalentes, asimismo se podrán presentar por transmisión telefónica facsimilar en términos del artículo 5o. del Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.
- En el listado de documentos que se anexan mencione el total de hojas que comprende cada documento y al final el total de hojas
- Se autoriza la libre reproducción del presente formato, siempre y cuando no se altere.

Trámite al que corresponde la forma: - Solicitud de Patente, Registro de Diseño Industrial y Registro de Modelo de Utilidad

Número de Registro Federal de Trámites y Servicios : IMPI-00-001

Fecha de autorización de la forma por parte de la Dirección General Adjunta de Servicios de Apoyo del IMPI: 9-V-03

Fecha de autorización de la forma por parte de la Comisión Federal de Mejora Regulatoria: 30-V-03

Fundamento jurídico-administrativo:

Ley de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27-VI-91, reformas D.O.F. 02-VIII-94; 26-XII-97, 17-V-99) arts. 38-47, 50, 52, 54 53, 55,-61.

Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial (D.O.F. 23-XI-94) arts. 5-8, 16, 24-39, 43, 45 y 46.

Acuerdo que establece las reglas para la presentación de solicitudes ante el IMPI (D.O.F. 14-XII-94, reforma 22-III-99) arts.3-10.

Acuerdo por el que se establecen los plazos máximos de respuesta a los trámites ante el IMPI (D.O.F. 10-XII-96)art. 3 inciso I y VIII.

Acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el IMPI (D.O.F. 23-VIII-95, reformas 28-XII-95, 10-XII-96, 2-V-97, 4-V-98 y 23-II-99, 11-X-00, 14-III-02 y 04-II-03) art. 1 inciso a); 9, inciso a) y demás aplicables.

Acuerdo por el que se da a conocer la lista de instituciones reconocidas por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial para el depósito de material genético (D.O.F. 30-V-97).

Acuerdo por el que se dan a conocer los horarios de trabajo del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 31-III-99) art. 3 y 6.

Documentos anexos:**Solicitud de Patente y Registro de Modelo de Utilidad**

- Comprobante de pago de la tarifa correspondiente (original y copia)
- Descripción, reivindicación, resumen y dibujo (duplicado)
- Solicitud de Registro de Diseño Industrial
- Comprobante de pago de la tarifa (original y copia)
- Descripción, reivindicación y dibujo o fotografía (duplicado)
- Documentos adicionales que deberán presentarse en su caso:
 - Constancia de depósito de material biológico
 - Acreditación de personalidad del apoderado, en su caso (original)
 - Acreditación del poderdante en el caso de persona moral, señalando el instrumento donde obran dichas facultades y acta constitutiva (original)
 - Documento donde se acredita el carácter del causahabiente o de cesión de derechos (original)
 - Documento comprobatorio de divulgación previa, en su caso (original y copia)
 - Documento de prioridad y su traducción, en su caso (copia certificada expedida por la oficina extranjera)
 - Escrito solicitando el descuento del 50%, cuando corresponda (original)

Criterios de resolución del trámite

-Presentar toda la documentación requerida y pagos de la tarifa conforme a la legislación nacional y convenios internacionales de los que México forma parte

-Será suficiente el cumplir con los requisitos formales al momento de presentar su solicitud.

Tiempo de respuesta:

El plazo máximo de primera respuesta es de 3 meses. No aplica la positiva ni la negativa ficta.

Número telefónico para quejas:

Contraloría Interna en el IMPI 5624-04-12 ó 13 (directo)
5624-04-00 (conmutador)

Extensiones: 4703, 4705.

Fax: 56-24-04-35

Correo electrónico: buzon@impib.gob.mx

Para cualquier aclaración, duda y/o comentario con respecto a este trámite, sírvase llamar al Sistema de Atención Telefónica a la Ciudadanía-SACTEL a los teléfonos: 5480-20-00 en el D.F. y área metropolitana, del interior de la República sin costo para el usuario al 01-800-00-14800 o desde Estados Unidos y Canadá al 1-888-594-3372.

Número telefónico del responsable del trámite para consultas: 5334 07 00 extensiones 5098, 5026 y 5027

Microsílica mejorada, su aplicación como material puzolánico y métodos para su obtención.

Campo de la invención.

5 La presente invención se relaciona con el campo del desarrollo de materiales puzolánicos para la construcción, específicamente a microsílicas que exhiben altos índices de puzolanidad y a los métodos para su obtención.

Antecedentes de la invención.

10 El cemento Pórtland es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción debido a sus múltiples aplicaciones y a las características físico-químicas convenientes que presenta. Sin embargo, los costos asociados a su obtención así como las cantidades tan grandes que tienen que ser producidas para cubrir las necesidades de cemento para construcción, han sido factores importantes para la generación de nuevos
15 materiales que permitan sustituir parte del cemento utilizado para la fabricación de concretos o productos derivados del mismo, sin causar un decremento en sus propiedades mecánicas y de resistencia.

En este sentido los materiales puzolánicos han tomado gran relevancia debido a la
20 capacidad que tienen de interactuar con los componentes del cemento y de mejorar las propiedades del mismo.

Las puzolanas son materiales silíceos o sílico-aluminosos que en sí mismos poseen poco o ningún valor cementante pero que finamente divididos y en presencia de humedad,
25 reaccionan químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ambiente para generar compuestos que poseen propiedades cementantes.

La aplicación de las puzolanas en concreto permite incrementar su durabilidad en función del aumento en sus diversas propiedades, tales como impermeabilidad, resistencia al
30 ataque de sulfatos, manejo, resistencia mecánica en edades avanzadas y reducción en la reacción de álcali agregado entre otros; con ello se generan menores consumos de cemento y la obtención de materiales de construcción con mejores propiedades

mecánicas y de durabilidad. Con la aplicación de tales materiales puzolánicos se disminuye el consumo de energía para la fabricación de cementos o concretos con propiedades mejoradas.

5 Las puzolanas sintéticas, generadas como subproductos de diversos procesos industriales, se han convertido rápidamente en la fuente primaria de puzolanas artificiales utilizadas actualmente. Las centrales eléctricas usando cascarillas o el carbón del arroz como combustible, y los hornos metalúrgicos produciendo aleaciones de hierro, sílica y ferrosílica, son la fuente principal de puzolanas artificiales como las cenizas volantes,
10 ceniza de cascarilla de arroz, escoria de alto horno, sílica fume, etc.

La sílica fume, conocida a veces como sílica volatilizada o humo condensado de sílica, es fabricada por hornos de arco voltaico como subproducto en la producción de aleaciones metálicas de silicio o ferrosílica. En la transformación de cristales de cuarzo de silicio a
15 temperaturas de alrededor de 2000°C, el SiO gaseoso se oxida a SiO₂ y se condensa en forma de partículas finas especiales consistentes en sílica amorfa. La sílica fume es removida por filtración de los gases salientes en dispositivos filtrantes.

La actividad puzolánica de la sílica fume, en función de su reactividad química con el
20 hidróxido de calcio del cemento, se da substancialmente por el carácter no cristalino de la sílica y por su gran área superficial específica (10 a 30m²/g), que depende de su tamaño de partícula (más bajo que 1 µm). Sin embargo, la sílica fume tiene una densidad a granel relativamente baja, de modo que los costos para su envío y almacenaje son relativamente altos. Por otra parte, la sílica fume forma una gran cantidad de polvo y es difícil de hacer
25 fluir; así mismo no puede ser trasladada a silos de almacenaje por líneas neumáticas, elevador de cubo o transportador de pantalla tan fácilmente como el cemento.

Por otro lado, las puzolanas naturales son materiales naturales crudos o calcinados que tienen características puzolánicas. Algunas puzolanas naturales incluyen las cenizas
30 volcánicas, las pumicitas, las pizarras opalinas y algunas tierras diatomáceas.

Las características de las puzolanas naturales varían considerablemente, dependiendo de su origen. Esto es causado por proporciones variables de los materiales activos y de sus características mineralógicas y físicas. La mayoría de las puzolanas naturales contienen cantidades importantes de sílica, alúmina, óxido de hierro y álcalis, los cuales también reaccionan con el hidróxido de calcio y álcalis (sodio y potasio) para formar compuestos más complejos.

La estructura molecular así como la cantidad de sílica presente en puzolanas también es muy importante. Generalmente, la sílica amorfa reacciona con el hidróxido de calcio y los álcalis más rápidamente que la sílica en forma cristalina (cuarzo, por ejemplo).

Cuando una mezcla de cemento Pórtland y una puzolana reacciona, la reacción progresará como una reacción ácido-base de cal y álcalis con óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) de la puzolana. Esto genera una disminución gradual de la cantidad de hidróxido de calcio libre por la formación de silicatos de calcio que agregarán fuerza al cemento, y un incremento en la formación de CSH y aluminosilicatos de calcio que son similares a los productos de hidratación del cemento Pórtland. Se ha encontrado que el reemplazo parcial del cemento Pórtland por puzolana funciona para aumentar la resistencia del concreto al ataque de sulfato y del agua de mar, lo cual es atribuible en parte a la remoción de hidróxido de calcio libre formado en la hidratación del cemento Pórtland por su combinación con la puzolana. El resultado final será que la mezcla de concreto contendrá menos hidróxido de calcio y más CSH y otros productos de baja porosidad.

La forma, la fineza, la distribución de tamaño de partícula, la densidad, y la composición de partículas de puzolanas naturales, influyen en las características del concreto recientemente mezclado y endurecido, y el desarrollo de la fuerza de compresión del concreto.

Hay varias ventajas al combinar puzolanas con concreto. El concreto que contiene una puzolana tiene típicamente permeabilidad más baja; así mismo las puzolanas se han utilizado en concreto de bajo contenido de cemento para reducir el incremento de la temperatura del concreto, en comparación con mezclas de concreto que contienen

cemento Pórtland como el único material cementante. El índice más lento de desarrollo de calor con las puzolanas permite una remoción más económica del calor en comparación con concretos que no las contienen.

- 5 Por otro lado, casi cualquier puzolana cuando se utiliza en cantidad suficiente, es capaz de prevenir la expansión excesiva resultante de la reacción de álcali-sílica. Esta reacción implica la interacción de iones hidroxilo de los álcalis en el cemento Pórtland con ciertos componentes silíceos de los agregados en el concreto. Los productos de reacción pueden causar expansión excesiva, agrietamiento, y el deterioro general del concreto. Se ha
10 observado que las puzolanas naturales son generalmente más eficaces que las cenizas volantes para controlar la reacción álcali-sílica.

El uso de puzolanas naturales con el cemento Pórtland para la obtención de concreto, aumenta generalmente su resistencia al ataque agresivo del agua de mar, a soluciones de
15 sulfato provenientes del suelo, y a aguas ácidas naturales. La mejora relativa es mayor para el concreto con bajo contenido de cemento.

La adición al cemento de un poco de material puzolánico silíceo finamente molido, genera sales insolubles que agregan valor cementante a la mezcla; sin embargo, la calcinación
20 del material silíceo es muy importante, ya que ninguna reacción ocurrirá entre éste y la cal libre a menos que el producto se trate posteriormente a alta temperatura, es decir, tratada bajo condiciones hidrotérmicas.

Existen múltiples modificaciones a los materiales puzolánicos, sin embargo, el tamaño de
25 partícula es uno de los más importantes; de esta forma se distinguen aquellos materiales con tamaños de partícula muy reducidos, los cuales son llamados microsílicas. En este grupo se distinguen las sílices sintéticas, la sílica fume (humos de sílice) y las sílices naturales siendo éstas dos últimas las más comunes en el mercado.

30 Estos productos se caracterizan por un alto contenido de sílice y tamaños de partícula 10 a 100 veces menores que el cemento, lo que hace exitosa su aplicación para densificar mezclas de concreto.

La sílica fume es reconocida como el principal ingrediente para los concretos de alto desempeño, sin embargo, presenta algunas desventajas, tales como:

- A) Su producción actual está limitada a las fundiciones de sílice,
- B) Su precio por tonelada es alto, y
- C) Requiere ser utilizada junto con aditivos reductores de agua de alto rango debido a su bajo tamaño de partícula.

A diferencia de la sílica fume, las microsílicas naturales procesadas adecuadamente, compiten en calidad con las anteriores a un costo más bajo.

10

Al igual que los materiales puzolánicos, las microsílicas permiten mejorar las características del cemento, contribuyendo al mejoramiento de una mayor resistencia a la abrasión, una mayor resistencia al ataque químico y una muy baja difusión de los iones cloro. Esto permite que los cementos resultantes puedan ser utilizados convenientemente en ambientes adversos, tales como en suelos con altos contenidos en humedad o sulfatos, o bien en ambientes marinos.

Hasta la fecha, se han generado múltiples opciones con respecto a materiales silíceos, ya sea de origen natural o sintético que permiten incrementar la durabilidad del cemento. En este sentido se han obtenido mezclas de sílice con una amplia distribución de diferentes tamaños de partícula^{1,2}, sílices hidrofóbicos obtenidos a partir de precipitación de aceite de silicona³, mezclas de sílice con CaCO₃⁴, sílices coloidales^{5,6}, sílices obtenidas como productos de reacción entre bauxita y ácidos⁷, polvos humidificados de sílica fume para mejorar su fluidez⁸, sílices resultantes de la separación magnética de metales a partir de desperdicios rocosos⁹, microsílicas sintéticas con alta reflectividad¹⁰, dispersiones acuosas estables de microsílica mezcladas con óxidos de metales¹¹, microsílicas con densidades a granel controladas¹², dispersiones de microsílica que no presentan efecto tixotrópico¹³, sílices esféricas con diámetros específicos¹⁴, microsílicas mezcladas con agentes quelantes¹⁵ o tratadas con ácidos¹⁶, así como sílices de aguas geotérmicas con estructuras terciarias¹⁷.

Sin embargo, los materiales silíceos mencionados anteriormente son obtenidos a partir de procesos que involucran la adición de múltiples sustancias que pueden proporcionar efectos negativos o indeseables al entrar en contacto con el cemento. Así mismo, los procesos para su obtención tienden a ser complejos y a utilizar grandes cantidades de energía e infraestructura, lo que puede incrementar considerablemente sus costos.

Debido a lo anterior, es necesario contar con materiales puzolánicos con características convenientes que permitan seguir mejorando las propiedades mecánicas y químicas del cemento o concreto, y que permitan ser obtenidos mediante procesos simplificados a partir de fuentes naturales.

Breve descripción de las figuras.

Figura 1. Se muestra una gráfica comparativa de densidad de muestras de sílice crudas (A) y calcinadas (B) a partir del yacimiento de sílice de ignimbrita. Se distinguen muestras calcinadas y muestras crudas.

Figura 2. Se muestra una gráfica comparativa de resistencia a la compresión (ASTM C-311) de pares de mezclas de ignimbrita de la figura 1 con cemento Pórtland, utilizando cemento Pórtland como testigo (primera columna de cada serie) a 1, 3, 7 y 28 días.

Figura 3. Se muestra una gráfica comparativa del índice de puzolanidad a 28 días de pares de muestras de sílice cruda (A) y de sílice tratada a 600-620°C (B) de la figura 1.

Figura 4. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 1 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distingue la fase cristalina de cuarzo (Q).

Figura 5. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 2 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 6. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 3 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q) y cristobalita (C).

Figura 7. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 4 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 8. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 6 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q y cristobalita (C).

Figura 9. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 7 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 10. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 8 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 11. Se muestra un espectro de difracción de rayos X de la muestra 10 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 12. Se muestra el espectro de difracción de rayos X de una determinación semicuantitativa de la muestra 1 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 13. Se muestra el espectro de difracción de rayos X de una determinación semicuantitativa de la muestra 2 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 14. Se muestra el espectro de difracción de rayos X de una determinación semicuantitativa de la muestra 8 del yacimiento de ignimbrita de la figura 1. Se distinguen las fases cristalinas de cuarzo (Q), cristobalita (C) y tridimita (T).

Figura 15. Se muestra una gráfica comparativa de resistencia a la compresión (ASTM C-311) en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A a D) y sílica fume (E a G) a 3, 7 y 28 días, utilizando cemento Pórtland como testigo (serie T). Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 5% (A y E), 10% (B y F), 15% (C y G) y 20% (D).

5 **Figura 16.** Se muestra una gráfica comparativa de resistencias a flexión en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A a D) y sílica fume (E a G) a 7 y 28 días, utilizando cemento Pórtland como testigo (serie T). Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 5% (A y E), 10% (B y F), 15% (C y G) y 20% (D).

10 **Figura 17.** Se muestra una gráfica comparativa del índice de abrasión en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Series A, C y E) y sílica fume (Series B, D y F) a 1, 3, 7 y 28 días, utilizando concreto 300 como testigo (serie T). Los valores se expresan en pérdida de peso del material (g) por ciclo. Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 5% (A y B), 10% (C y D) y 15% (E y F).

15 **Figura 18.** Se muestra una gráfica comparativa de la penetrabilidad al ión cloro (ASTM C-1202) de mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A) y sílica fume (B), utilizando cemento Pórtland como testigo (serie T). Se distinguen las zonas de permeabilidad moderada, baja y muy baja.

20 **Figura 19.** Se muestra una gráfica comparativa de resistencia al ataque por sulfatos (ASTM C-1012) en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A a C) y cemento Pórtland como testigo (serie T) a diferentes tiempos. Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 5% (A), 10% (B) y 15% (C).

25 **Figura 20.** Se muestra una gráfica comparativa de resistencia potencial a la reacción de álcali agregado (ASTM C-227) en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A a D) y cemento Pórtland como testigo (serie T) a diferentes tiempos. Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 5% (A), 10% (B), 15% (C) y 20% (D).

30 **Figura 21.** Se muestra una gráfica comparativa de resistencia al ataque por reacción álcali agregado (ASTM C-1260) en mezclas de concreto con la microsílica de la invención (Serie A, D y E), sílica fume (serie B), Cenizas volantes (serie C) y cemento Pórtland bajo en álcali como testigo (serie T) a los 16 días. Las proporciones utilizadas de los materiales fueron 10% (A y B), 15% (D), 20% (E) y 25% (C).

Objetivos de la invención.

Por lo anterior, es un objetivo de la actual invención proporcionar materiales puzolánicos silílicos naturales con capacidad incrementada en su actividad puzolánica.

5 Es otro objetivo de la presente invención el proporcionar materiales puzolánicos silílicos compuestos principalmente de cristobalita y tridimita, por ejemplo criptocristalinas.

Es otro objetivo de la presente invención el proporcionar microsílicas naturales compuestas principalmente de cristobalita y tridimita, y con índices de puzolanidad
10 mayores que las microsílicas conocidas hasta el momento.

Otro de los objetivos de la presente invención es el de proporcionar un método sencillo y de bajo consumo de energía para la obtención de microsílicas naturales compuestas principalmente de cristobalita y tridimita con altos índices de puzolanidad, a partir de
15 yacimientos geológicos.

Descripción detallada de la invención.

La invención se basa en el descubrimiento de que las mejores características como material puzolánico en las microsílicas están relacionadas directamente con la presencia
20 de mayores porcentajes de cristobalita y tridimita en el sílice (SiO_2) del material, en comparación con aquellas sílices compuestas principalmente de cuarzo. Esto permite obtener microsílicas como material puzolánico mejorado que contiene cantidades mayores de cristobalita y tridimita en el sílice.

25 La cristobalita y la tridimita son polimorfos del cuarzo, lo que significa que están compuestos de los mismos elementos químicos (SiO_2), pero que tienen una estructura cristalina diferente. Dentro de los miembros polimórficos del grupo del cuarzo, se incluyen también la coesita y la stishovita, los cuales se presentan dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las que se vea expuesto el cuarzo. En la tabla 1, se muestran
30 las diferentes modificaciones polimórficas del cuarzo.

10
Tabla 1

Modificación	Sistema cristalino	Densidad g/cm3	Condiciones de formación
Cuarzo	Trigonal	2.65	T< 573°C
Cuarzo	Hexagonal	2.53	T> 573°C
Tridimita	Monoclínico	2.27	
Tridimita	Hexagonal	2.26	T> 870°C
Cristobalita	Tetragonal	2.32	
Cristobalita	Cúbico	2.20	T> 1470°C
Coesita	Monoclínico	3.01	P> 20 kbar
Stishovita	Tetragonal	4.35	P> 80 kbar

La cristobalita es solamente meta estable a temperaturas superficiales normales; significando que, si fuese posible, se convertiría lentamente a la estructura de cuarzo.

15 Pero esto es un proceso lento y complicado que toma miles de años si sucede del todo. Es un proceso lento sobre todo porque la transformación implica rompimiento de enlaces y el rearreglo de átomos.

A pesar de que se ha demostrado que microsílicas que contienen arriba de un 85% en
20 peso de sílice (SiO_2) poseen actividad puzolánica conveniente para materiales de construcción, las microsílicas de la invención contienen una actividad mayor de puzolanidad en comparación con las microsílicas conocidas hasta el momento. Las microsílicas de la invención poseen una actividad de puzolanidad de por lo menos un 40% mayor que las microsílicas conformadas únicamente con cuarzo o bien que aquellas en las
25 que el cuarzo se encuentra en porcentajes iguales o mayores al 50% en peso del total de sílice. En las microsílicas descritas aquí, las cantidades en las que se encuentran la cristobalita y la tridimita de manera conjunta son del orden del 55 al 90% en peso con respecto del peso total del sílice, preferentemente del 70 al 90% en peso.

30 Como una de las modalidades de la invención, el tamaño de los cristales de cristobalita y tridimita puede ser de 5 a 12 nm, preferentemente de 6 a 11 nm, con lo que estos elementos son criptocristalinos.

Así mismo, las microsílicas de la invención poseen densidades menores (del 5 al 10%) que aquellas conformadas por altas cantidades de cuarzo, lo que permite reducir el peso del material en volúmenes similares.

- 5 Por otra parte, al igual que el resto de las microsílicas, los materiales de la invención pueden aumentar su actividad puzolánica por medio de calcinación y reaccionar de manera conveniente con materiales cementantes para incrementar y mejorar las características físicas de éstos.
- 10 Las microsílicas de la invención tienen tamaños de partícula convenientes para mezclarse con materiales cementantes, permitiendo una interacción íntima con el material cementante, sin necesidad de utilizar procesos de molienda de alta energía para disminuir aun más el tamaño de partícula. Generalmente las microsílicas de la invención tienen una distribución de tamaño de partícula igual o menor a 40 µm al 98%, tamaños semejantes a
- 15 los reportados para otro tipo de microsílicas. Los altos porcentajes de cristobalita y tridimita en el material puzolánico de la invención, permiten incrementar la actividad puzolánica del material sin necesidad de reducir aun más su tamaño de partícula.

Así mismo, los porcentajes mayores de cristobalita y tridimita de las microsílicas de la invención, no alteran ni sus propiedades físicas como material puzolánico para utilizarse en materiales cementantes, así como tampoco las propiedades típicas del material cementante con el cual puedan combinarse.

Los altos porcentajes de cristobalita y tridimita permiten mejorar de manera sorprendente las características puzolánicas de la microsílica, sin necesidad de someter al material a procesos posteriores de transformación química o de calcinación a altas temperaturas.

El índice de puzolanidad de los materiales de la invención alcanza valores mayores al 120% respecto de un cemento testigo a los 28 días de manera consistente, valores semejantes a los alcanzados por microsílicas altamente procesadas.

La microsílica 600, producto extraído de un depósito natural de geosílica blanca encontrado en Nueva Zelanda, contiene un porcentaje promedio de SiO₂ del 87.9%, un índice de puzolanidad de 119% y un tamaño de partícula de 20 µm al 97.9%. Así mismo, las características físico-químicas del material lo colocan como un material puzolánico de alta reactividad, que permite mejorar muchas de las características del cemento. Sin embargo, para su obtención, es necesario monitorear continuamente el proceso de molienda del material para lograr los tamaños de partícula mencionados¹⁸. A diferencia de lo anterior, el material puzolánico de la presente invención posee índices de puzolanidad mayores al 120% a un tamaño de partícula de 40 µm al 98%, valor mayor que el mencionado anteriormente. Como se demuestra en la presente invención, los índices de puzolanidad desarrollados por el material puzolánico dependen de la composición cristalina de la sílice. Debido a esto es evidente que al disminuir el tamaño de partícula del material de la invención a los niveles de la microsílica 600, las propiedades puzolánicas del material se incrementen aun más debido al incremento en el área superficial expuesta del material; esto permite una mayor interacción y reactividad con los componentes del cemento.

Al igual que otras microsílicas naturales, la microsílica de la invención puede ser obtenida a partir de materiales de alta sílice, como por ejemplo a partir de ignimbrita.

Para los fines de la presente invención, el material puzolánico descrito aquí se obtiene de manera general mediante el siguiente proceso:

- a) Obtener material silíceo a partir de yacimientos naturales, preferentemente de yacimientos de ignimbrita,
- b) Seleccionar aquellas partes del yacimiento que contengan cantidades de SiO₂ iguales ó mayores al 85% en peso con respecto del peso total del material,
- c) De las partes obtenidas en b), seleccionar aquellas que tengan una densidad menor a 2.4 g/cm³,
- d) Triturar las partes obtenidas en c) hasta obtener un tamaño de partícula menor a 1/2",
- e) Calcar el material obtenido anteriormente a una temperatura de 590 a 620°C, y

f) Moler el material calcinado hasta obtener un tamaño de partícula de malla 325 al 96% como mínimo.

El método de la invención permite obtener materiales puzolánicos con un índice de puzolanidad igual o mayor al 120%; sin embargo, eliminando el paso de calcinación del proceso anteriormente descrito, el material obtenido desarrolla índices de puzolanidad del 110 al 120%, el cual puede ser igualmente utilizado para ciertas aplicaciones que el material puzolánico con un mayor índice de puzolanidad. En este sentido es conocido que la actividad puzolánica de materiales con alto contenido en sílice puede recuperarse con un tratamiento térmico a temperaturas de 500 a 750°C y posterior molienda del material durante un tiempo de 30 a 60 minutos.¹⁹

El proceso de la invención permite obtener materiales puzolánicos con alto contenido de sílice y con mayores proporciones de cristobalita y tridimita en el sílice del material, en comparación con otros materiales puzolánicos. Como la presente invención lo demuestra, el material puzolánico obtenido exhibe índices de puzolanidad por lo menos un 40% mayores que aquellos materiales puzolánicos que contienen predominantemente cuarzo en el sílice, independientemente del porcentaje de sílice que contenga el material puzolánico.

Así mismo y de manera sorprendente, conforme la proporción de cristobalita y tridimita aumentan en la composición cristalina del sílice del material puzolánico de la invención, aumenta de manera considerable el índice de puzolanidad del material.

A pesar de que el tamaño de los cristales de cristobalita y tridimita parece no ser determinante en la actividad puzolánica de la microsílica de la invención, un menor tamaño de los cristales junto con un alto porcentaje de los mismos en la sílice del material, está asociado con un mayor desempeño de la microsílica (ver tabla 9).

Por otra parte, la existencia de una mayor proporción de cristobalita y tridimita en el material puzolánico de la invención, no afecta negativamente el comportamiento del material en pruebas comunes de resistencia y durabilidad de concretos y morteros,

desarrollando propiedades físico-químicas semejantes o inclusive mejores que las observadas para otros materiales puzolánicos semejantes.

Debido a que el material puzolánico de la invención puede ser obtenido a partir de la
5 calcinación y molienda de materias primas tales como la ignimbrita, esta puede procesarse con los mismos procedimientos y equipo utilizados para la producción de cemento ordinario (horno rotatorio y molino con separador, por ejemplo), permitiendo utilizar la infraestructura común que puede encontrarse en plantas productoras y procesadoras de cemento.

10 A pesar de que con los procedimientos comunes de obtención de cemento puede obtenerse el material puzolánico de la invención, es deseable que el tamaño de partícula del material sea molido a un tamaño menor de 20 micras para incrementar aun más la actividad puzolánica del material de la invención. Sin embargo, a pesar de que el tamaño
15 de partícula de la microsílica descrita aquí es mayor que el observado para la sílica fume o la microsílica 600, el área superficial (BET) observada del material es semejante a la de la microsílica fume (ver tabla 10), característica que se obtiene sin necesidad de moler el material en exceso.

20 A diferencia de la invención, Eriksson describe la obtención de un agregado fino activo como material puzolánico que consiste en una mezcla de un componente seco inactivo como cuarzo o cal y una sustancia que contenga de manera abundante óxido de silicio amorfo. Dicha mezcla se muele con la finalidad de activar el material inactivo para que este reaccione de manera conveniente con la cal del cemento²⁰. Sin embargo, este
25 material involucra la adición de elementos que incrementan sus costos de obtención y que pueden reaccionar de manera indeseable con otros elementos del cemento.

En la literatura se han reportado diversas composiciones que incluyen cristobalita y tridimita para mejorar las características de diversos materiales, sin embargo, todas ellas
30 incluyen otras sustancias activas, responsables de reaccionar principalmente con los elementos del cemento.

Para la obtención de cristales de cristobalita y tridimita para el mejoramiento de morteros, se ha reportado la conversión térmica (1450°C) de sílica, en conjunto con la utilización de agentes plastizantes (celulosa, molasas o maltodextrina) y diferentes compuestos tales como silicato de sodio, óxido de boro o cal. Dichas composiciones son útiles para evitar disparidades en los diferentes niveles de expansión que pueden presentarse en morteros para unión de ladrillos en altas temperaturas que están compuestos básicamente de cuarzo; con ello se evita la formación de fisuras en estos materiales²¹.

Se han obtenido ladrillos mejorados a base de sílica sujeta a tratamiento térmico con la finalidad de generar fases cristalinas uniformes de tridimita y cristobalita en el ladrillo, y posterior mezcla con material silíceo no precalentado. A tales mezclas se adiciona posteriormente minerales tales como cloruro de sodio, carbonato de sodio o de potasio para acelerar la transformación cristalina del cuarzo, calentando posteriormente las mezclas resultantes hasta la conversión de cuarzo en tridimita y cristobalita²².

En general, existen múltiples métodos para la obtención de cristobalita a partir de materiales silíceos o de cuarzo, sin embargo, la gran mayoría de ellos utilizan procesos de calentamiento de estos materiales a altas temperaturas (de 1000 a 1600°C), adicionando en parte del proceso de obtención sustancias catalizadoras que permiten la obtención de esta fase cristalina, tales como óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos²³, carbonatos o bases de metales alcalinos²⁴ o bien fosfatos alcalinos o fluoruros²⁵.

Por otro lado son conocidos aditivos de cemento para incrementar su resistencia química que utilizan materiales silíceos. El aditivo de cemento descrito por Vsevolod²⁴, compuesto por una mezcla de cuarzo finamente dividido con un área superficial de 1000 a 5000 cm²/g en una proporción en peso del 30 al 80%, y de cristobalita y/o tridimita en una proporción en peso del 20 al 70%, permite incrementar la resistencia al agua del cemento en comparación con aditivos conformados únicamente de cuarzo. El proceso descrito para la obtención de este aditivo, involucra la mezcla del material silíceo con diferentes catalizadores, tales como NaOH, KOH, NaCO₃, KCO₃ o mezclas de los mismos con un subsecuente tratamiento térmico a muy alta temperatura (1000 a 1550°C). Sin embargo, el aditivo mencionado no incrementa de manera consistente la resistencia a la compresión

del cemento en todos los casos y no todo el material de la mezcla conserva un tamaño de partícula homogéneo, ya que únicamente los cristales de cristobalita y/o tridimita tienen un tamaño de partícula menor a 1 mm, lo cual puede causar problemas en su interacción con las partículas de cemento. Por otra parte, los cristales de cristobalita y/o tridimita contienen en su superficie cantidades importantes de óxidos de sodio o potasio, característica que resulta de vital importancia para que el efecto de mejora en el cemento se observe; estas cantidades importantes de óxidos pueden resultar negativas para una mejor interacción química del material silíceo con los componentes del cemento.

A diferencia del aditivo descrito por Vsevolod ²⁴, el material puzolánico de la invención contiene cantidades nulas ó insignificantes de óxidos de sodio y potasio, el tamaño de partícula es menor a 1 mm de manera homogénea (cristales menores a 20 nm) y, además, incrementa en todos los casos la resistencia a la compresión del cemento a los 28 días. Por otra parte, el efecto puzolánico del material de la invención no se asocia a la presencia de óxidos de metales alcalinos, sino a las características propias del material, principalmente al contenido de cristobalita y tridimita. Por otra parte, el proceso de obtención de la presente invención, permite utilizar temperaturas mucho más bajas para procesar el material puzolánico, y sin necesidad de utilizar materiales silíceos adicionales previamente tratados.

Como se demuestra en la presente invención, es importante seleccionar la materia prima derivada del yacimiento de sílice a procesarse para la obtención del material puzolánico, ya que incluso diversas muestras extraídas de diferentes partes del mismo yacimiento desarrollan índices de puzolanidad diferentes, incluso aun después de ser tratadas conforme al método de la invención (ver figura 3). Así mismo, muestras extraídas del yacimiento que contienen porcentajes altos de sílice en su composición (cercaos al 90%), no desarrollan índices de puzolanidad superiores al 105% (ver figura 3). La presente invención demuestra que la cantidad de cristobalita y tridimita que se encuentre conformando el sílice del material puzolánico, es determinante para el incremento en las propiedades puzolánicas del material, alcanzando índices de puzolanidad mayores al 120%, valor superior al que desarrollan materiales puzolánicos conocidos con porcentajes de sílice cercanos o incluso mayores al 90%. Tal como se observa en las figuras 3 y 4, las

muestras de microsílica que contienen únicamente cuarzo, o bien altas proporciones del mismo hacen que éstas tengan un desempeño pobre en los índices de puzolanidad que desarrollan, en comparación con la microsílica de la invención. Así mismo, la adición de cristobalita y tridimita en las mismas proporciones que las encontradas para el material de la invención a microsílicas de alto desempeño como es el caso de la sílica fume, no mejoró sus propiedades puzolánicas.

Al igual que otras microsílicas, la microsílica de la invención no posee por sí misma propiedades cementantes de unión. Sin embargo, puede reaccionar con la cal del cemento a temperatura ambiente en presencia de agua, cuando llega a formar mezclas con el cemento que se pretende mejorar.

Los concretos formados a partir de mezclas de cemento y el material puzolánico de la invención, desarrollan una impermeabilidad muy conveniente así como altas fuerzas de compresión, comparables a las desarrolladas por otros materiales puzolánicos, como por ejemplo sílica fume.

Así mismo el material de la invención mejora los índices de abrasión en cemento de 10 a 70% con respecto a cementos que utilizan sílica fume en las mismas proporciones, y permite disminuir de manera dramática la expansión ocasionada por el ataque de sulfatos en un 2800% a las 28 semanas.

Con la microsílica de la invención pueden obtenerse mejoras sustantivas en todas las propiedades del cemento a partir de proporciones bajas en las mezclas cementantes, generalmente a partir del 5% en peso.

El uso del material de la invención proporciona una ventaja económica importante en la generación de cementos de propiedades mejoradas, ya que permite reducciones en la cantidad de cemento Pórtland en las mezclas generadas.

Debido a lo anterior, el material puzolánico de la invención se puede utilizar como sustituto de la sílica fume comercial así como de otros materiales puzolánicos en la producción de concretos de alto desempeño.

5 Como una manera de ilustrar la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos, sin que ello limite el alcance de la misma.

Ejemplo 1. Obtención de materia prima.

A partir de un yacimiento de ignimbrita natural localizado en el norte de México, se obtuvieron diversas muestras de material rocoso; posteriormente el material fue sometido a análisis químico para determinar su composición. Como puede observarse en la tabla 2, el contenido promedio de sílice en el material rocoso fue del 92.14%, valor superior que el encontrado en la microsílica 600 y en sílica fume comercial y dentro de las especificaciones según la norma ASTM C-1240.

15 **Tabla 2**

Constituyentes	Material rocoso	Microsílica 600	Sílica fume	ASTM C-1240
SiO ₂ [%]	92.14	87.89	89.89	85 mínimo
Al ₂ O ₃ [%]	1.2	4.31	0.10	----
Fe ₂ O ₃ [%]	0.13	0.59	0.20	----
CaO [%]	0.66	0.32	0.37	----
MgO [%]	0	0	0.34	----
K ₂ O [%]	0.03	0.49	0.60	----
Na ₂ O [%]	0	0.1	0.06	----
SO ₃ [%]	0.05	0.13	0.16	----
PPI [%]	3.2	0.8	1.5	3 máximo
Humedad	0.98	5.01	4	6 máximo

20 30 Posteriormente se tomaron diversas muestras representativas del yacimiento de ignimbrita, las cuales fueron investigadas individualmente en su composición química mediante análisis químico por fluorescencia de rayos X. Como puede observarse en la

tabla 3, todas las muestras obtenidas presentaron un porcentaje de sílice superior al 88% con diferencias no mayores del 2% entre ellas.

Tabla 3

Componente	Barrenos de Track Drill		Barrenos de diamante		Muestras de superficie					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ [%]	90.85	90.09	88.39	88.67	90.03	90.49	89.65	92.48	91.23	90.4
Al ₂ O ₃ [%]	0.37	0.69	1.19	0.66	3.18	3.13	3.08	1.83	1.70	1.92
Fe ₂ O ₃ [%]	0.42	0.12	0.63	1.11	0.08	0	0.03	0.1	0.20	0.1
CaO [%]	0.46	0.66	0.21	0.41	1.40	1.22	1.38	0.82	1.92	1.87
MgO [%]	0.02	0.04	0	0.03	1.16	1.12	1.07	0.28	0.41	0.32
P ₂ O ₅ [%]	0.06	0.07	0.17	0.09	0.41	0.34	0.41	0.09	0.09	0.01
K ₂ O [%]	0.06	0.11	0.25	0.18	0.71	0.74	0.74	0.04	0.07	0.08
Na ₂ O [%]	0.05	0.06	0.10	0.09	0.19	0.25	0.20	0.07	0.10	0
SO ₃ [%]	0.07	0.07	0.11	0.10	0.22	0.18	0.18	0.10	0.19	0.25
PPC	3.20	5.70	5.40	5.98	2.30	2.21	3.01	3.10	3.50	4.20
Total	95.56	97.61	96.45	97.32	99.68	99.68	99.75	98.91	99.41	99.15
A. Total	0.09	0.13	0.26	0.21	0.66	0.74	0.68	0.10	0.15	0.05

Ejemplo 2. Obtención del material puzolánico.

Las muestras del material obtenido en el ejemplo 1 fueron transportadas de la cantera a una planta de procesamiento de cemento. Las muestras fueron trituradas posteriormente por separado en una trituradora de quijada hasta obtener un tamaño menor a 1/2" para posteriormente someterlo a calcinación a una temperatura de 590 a 620°C en un horno rotatorio durante 1 hr. Posteriormente los materiales resultantes junto con un aditivo de molienda, como por ejemplo Darex ó trietanolamina fueron molidos por separado en un molino de bola con separador durante un tiempo de 30 minutos hasta obtener un tamaño de partícula de malla 325 al 96% como mínimo. Los materiales procesados fueron colocados en recipientes o bolsas de plástico hasta su utilización.

20
Ejemplo 3. Determinación de la densidad del material puzolánico.

La densidad de las muestras obtenidas en el ejemplo 2 fue determinada utilizando un picnómetro Accupyc modelo 1330. Los resultados obtenidos fueron comparados con la densidad de las mismas muestras pero sin calentar (muestras crudas). Como se observa en la tabla 4 y en la figura 1, en todos los casos la densidad de las muestras del material puzolánico sujeto a calcinación a 610°C, fue mayor que el valor de la correspondiente muestra sin calentar; así mismo se observaron diferencias sustanciales entre los valores de densidad de las diferentes muestras crudas (desde 2.23 a 2.59 g/cm³) y calcinadas (desde 2.27 a 2.63 g/cm³).

10

Tabla 4

Tipo de muestra	Testigo	Barrenos de Track Drill		Barrenos de diamante		Muestras de superficie						
		CP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cruda	3.1	2.59	2.33	2.46	2.43	2.40	2.40	2.43	2.24	2.23	2.23	2.26
Calcinada	-----	2.63	2.37	2.49	2.46	2.42	2.42	2.48	2.27	2.27	2.27	2.31

15 CP Cemento Portland.

Ejemplo 4. Evaluación del índice de puzolanidad del material puzolánico.

Las muestras procesadas de material puzolánico obtenidas en el ejemplo 2, fueron evaluadas en su índice de puzolanidad de acuerdo a la norma ASTM C-311 y comparadas en las resistencias a la compresión desarrolladas en cementos por estos materiales y sílica fume. Dicho método establece de modo general, que el material puzolánico debe mezclarse con cemento Pórtland en una relación en peso 20:80 respectivamente y que a dicha mezcla se le deben realizar pruebas de resistencia a la compresión de acuerdo a la norma ASTM C-109, comparando los resultados obtenidos con la resistencia obtenida del cemento Pórtland usado como testigo; el porcentaje de puzolanidad del material probado, resulta de dividir la resistencia de la mezcla de éste material entre la resistencia del cemento testigo y multiplicarla por 100.

20

Diversas muestras de microsílica de la invención fueron mezcladas con cemento Pórtland para medir la resistencia a la compresión resultante en cubos según la norma ASTM C-

109, para lo cual el 20% en peso del cemento Pórfland fue sustituido por el material puzolánico bajo ensayo.

Como puede observarse en la tabla 5 y en la figura 2, la gran mayoría de los cements con los materiales puzolánicos probados, exhibieron valores mayores de resistencia a la compresión a los 28 días, tanto en materiales crudos como calcinados con respecto del cemento testigo y del cemento con sílica fume (ver figura 5). Así mismo en todos los casos, el cemento con el material puzolánico crudo desarrolló un valor menor de resistencia a la compresión que el material calcinado.

10

Por otro lado, los índices de puzolanidad obtenidos para los materiales de la invención se muestran en la tabla 5 y en la figura 3. Como puede observarse, todos los materiales puzolánicos sin calcinar de la invención exhibieron índices de puzolanidad del 86 al 115%, mientras que para los materiales calcinados los índices de puzolanidad resultantes fueron del 88 al 123% (ver figura 3).

15

Tabla 5

Parámetro	Tipo de muestra	Muestras									
		Barrenos de track drill		Barrenos de diamante		Muestras de superficie					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Índice de puzolanidad (%)	Cruda	86	96	95	93	110	103	104	114	110	115
	Calcinada	88	107	107	102	113	113	119	123	121	122
Resistencia a la compresión a 28 días (Kg/cm ²)	Cruda	360	405	400	389	464	434	436	473	462	430
	Calcinada	368	451	451	427	476	476	493	499	499	519

30

Ejemplo 5. Difracción de rayos X del material puzolánico.

Las muestras de material puzolánico del ejemplo 2 fueron analizadas mediante difracción de rayos X. Como puede observarse en las figuras 4 a 11, las muestras con una densidad menor a 2.4 g/cm³ mostraron una cantidad sustancialmente mayor de cristobalita y

5 tridimita que aquellas muestras que exhibieron densidades mayores a 2.4 g/cm³, donde las cantidades eran mínimas o no existían, presentándose únicamente cristales de cuarzo (ver muestra 1 y figura 4).

Comparando los datos del espectro de difracción de rayos X de las muestras con
10 densidades menores a 2.4 g/cm³ con los índices de puzolanidad del material calcinado de la invención (ver figura 3), se observan valores iguales o mayores a 120%, mientras que para las muestras con densidades mayores a 2.4 g/cm³, los índices de puzolanidad alcanzan como máximo 105%.

15 Por otro lado, mediante el método Rietveld, se determinó la cantidad de cristobalita, tridimita y cuarzo en 3 muestras representativas del material extraído del yacimiento después de obtener los resultados mencionados anteriormente, así como el tamaño de cristalita de cada una de éstas fases cristalinas.

20 Como puede observarse en la tabla 6 y en las figuras 12 a 14, las muestras con densidades menores a 2.4 g/cm³ presentaron un porcentaje en peso de cristobalita y tridimita de al menos el 56% con respecto del peso total de sílice y con un tamaño de cristalita igual o menor a 12 nm.

25 La muestra con una densidad mayor a 2.4 g/cm³ exhibió un porcentaje en peso mucho mayor de cuarzo que de cristobalita y tridimita en la sílice.

En la tabla 6 también se muestran algunas de las diferencias en el desempeño como material puzolánico de estos materiales; como puede observarse, el mejor desempeño lo
30 presentan las muestras con un porcentaje en peso mayor o igual al 56% de cristobalita y tridimita en la sílice del material.

Tabla 6

FASE CRISTALINA	MUESTRA 1			MUESTRA 2			MUESTRA 8		
	% en sílice*	D.S.	Cristal (nm)**	% en sílice*	D.S.	Cristal (nm)**	% en sílice*	D.S.	Cristal (nm)**
Cristobalita	5	1	10	27	2	10	43	1	9
Tridimita	4	1	14	29	2	12	34	2	6
Cuarzo	91	5	∞	44	2	∞	23	0,5	∞
Total	100			100			100		
PARÁMETRO									
Densidad+		2,63			2,37			2,27	
Índice de puzolanidad (%)+		88			107			123	
Resistencia a la compresión a 28 días (Kg/cm ²)+		368			451			500	

* Porcentaje en peso.

** Tamaño de cristalita.

+ Medidos en muestras calcinadas.

Ejemplo 6. Composición y tamaño de partícula del material puzolánico de la invención.

El material puzolánico con una densidad menor a 2.4 g/cm³ fue analizado en su tamaño de partícula y en su composición química utilizando métodos convencionales, después de ser procesado a nivel industrial como lo indica el ejemplo 1. El material puzolánico obtenido tiene un tamaño de partícula de 40 μm al 98% (ver tabla 7), un porcentaje de sílice cercano al 90% y una densidad de 2.33 g/cm³ (ver tabla 8). Así mismo, el índice de puzolanidad del material es mayor al 120% (ver tabla 9).

24
Tabla 7

Tamaño de partícula (μm)	Distribución
1	2.5
2	7
5	25
10	50
15	65
20	79
40	98
50	100
100	100

Tabla 8

	Componente	Cantidad	Método
Análisis químico	SiO ₂ [%]	89.08	ASTM-C114
	Al ₂ O ₃ [%]	1.87	ASTM-C114
	Fe ₂ O ₃ [%]	0.1	ASTM-C114
	CaO [%]	3.96	ASTM-C114
	MgO [%]	0.88	ASTM-C114
	K ₂ O [%]	0.06	ASTM-C114
	Na ₂ O [%]	0	ASTM-C114
	SO ₃ [%]	0.35	ASTM-C114
	PPI [%]	2.22	ASTM-C114
Pruebas físicas	Densidad	2.3301	Picnómetro
	Blaine (g/cm ²)	6536	ASTM-C204
	Malla 325 (%)	96.7	ASTM-C114

25
Tabla 9

Tiempo	Resistencia a la Compresión (Kg/cm ²)		Método
	Testigo	Mezcla 20%	
24 hrs	135.95	107.85	ASTM-C311
3 días	253.55	227.11	ASTM-C311
7 días	303.53	291.13	ASTM-C311
28 días	391.91	483.34	ASTM-C311
Índice de Puzolanidad 28 días		123%	ASTM-C311

Ejemplo 7. Preparación de mezclas con el material puzolánico para pruebas de resistencia y durabilidad.

Todos los concretos necesarios para evaluar las características del material puzolánico de la invención según los ejemplos 8 a 14, fueron elaborados con revenimiento de 10 +/- 1 cm y con una relación agua-cemento de 0.50 a 0.55. Así mismo el contenido de aire promedio en el concreto fue del 5%, logrado con aditivo inclusor de aire MBVR; finalmente se utilizó el aditivo reductor de agua Rheobuild 1000, ambos aditivos de la Compañía Master Builders Technology.

Ejemplo 8. Resistencia a la compresión de mezclas de cemento y microsílica de la invención.

El material puzolánico del ejemplo 6 fue mezclado con cemento Pórtland en diferentes proporciones y comparado con mezclas similares pero con sílica fume como material de comparación según la norma ASTM C-192. Como puede observarse en la figura 15, las mezclas conteniendo el material de la invención desarrollan valores a la compresión a los 28 días semejantes a los obtenidos para las mezclas conteniendo sílica fume en las mismas proporciones. En cualquiera de las proporciones del material de la invención bajo

ensayo, se obtuvieron valores superiores de resistencia a la compresión en referencia a la muestra testigo.

Ejemplo 9. Resistencia a la flexión.

5 El material puzolánico de la invención fue mezclado con arena y cemento Pórtland en diversas proporciones para obtener mezclas de mortero y concreto según la norma ASTM C-192. Las mezclas conteniendo el material puzolánico, desarrollaron valores de resistencia a la flexión mayores a los 28 días en comparación con mezclas conteniendo sílica fume en las mismas proporciones, así como con un testigo (ver figura 16). Los
10 10 valores de resistencia a la flexión en las mezclas del 5 al 15% del material puzolánico fueron muy similares entre sí.

Ejemplo 10. Resistencia a la abrasión.

Diversas mezclas de concreto fueron obtenidas según la norma ASTM C-192 en conjunto
15 con diferentes proporciones del material puzolánico. Como se observa en la figura 17, las mezclas conteniendo el material puzolánico exhibieron una menor pérdida de peso en todos los casos, en comparación con mezclas conteniendo sílica fume y concreto 300 como testigo. El efecto más sorprendente fue observado en la proporción al 10%, donde el valor de la pérdida de peso de la mezcla fue un 58% menor al observado para la mezcla
20 con la misma proporción de sílica fume.

Ejemplo 11. Resistencia a la penetración de ión cloro.

Al igual que para los ejemplos 8 a 10, se preparó una mezcla de concreto conteniendo el material puzolánico de la invención en base a la norma ASTM C-1202, en comparación
25 con Cemento Pórtland y una mezcla elaborada con sílica fume. Al término de la prueba, las muestras ensayadas desarrollaron los valores de carga eléctrica que se observan en la figura 18. Como puede observarse, la mezcla con el material puzolánico desarrolló un valor cercano a los 1,000 Coulombs, lo que permite categorizar a la mezcla como de muy baja permeabilidad; así mismo, este valor fue cercano al alcanzado para la mezcla con
30 sílica fume (cercano a 500 coulombs, muy baja permeabilidad) y un 55% menor al observado para el cemento ordinario (con permeabilidad moderada).

Ejemplo 12. Resistencia al ataque por sulfatos.

Mezclas de mortero con el material puzolánico fueron ensayadas bajo las condiciones establecidas en la norma ASTM C-1012. Las muestras conteniendo el material puzolánico, exhibieron un porcentaje muy bajo de expansión durante toda la prueba, incluso hasta las 5 28 semanas, independientemente del porcentaje utilizado de material puzolánico (ver figura 19). Cemento Pórtland T-2 utilizado como testigo, reportó un valor 97% mayor que el observado para las muestras con el material puzolánico a las 28 semanas.

Ejemplo 13. Resistencia potencial a la reacción de álcali agregado.

10 Mezclas de mortero con el material puzolánico fueron ensayadas bajo las condiciones establecidas en la norma ASTM C-227. Como puede observarse en la figura 20, las mezclas con porcentajes del 10 al 20% de material puzolánico conservaron un valor menor al 0.01% de expansión durante toda la prueba, mientras que la muestra con el 5% alcanzó un valor de 0.03 a los 6 meses. Sin embargo, todos los valores anteriores fueron 15 menores en todas las edades que los observados para el testigo.

Ejemplo 14. Resistencia al ataque por reacción al álcali agregado con diversos materiales puzolánicos.

Se prepararon diversas muestras conteniendo diversos materiales puzolánicos, así como 20 el material de la invención según la norma ASTM 1260. Las mezclas conteniendo porcentajes del 15 al 20% del material puzolánico de la invención, alcanzaron valores cercanos o menores al 0.1%, los cuales fueron semejantes a los alcanzados para la mezcla conteniendo un 25% de cenizas volantes tipo-F. En todos los casos, el material puzolánico de la invención proporcionó a las mezclas bajo ensayo, porcentajes de 25 expansión del 60% menores a los obtenidos para Cemento Pórtland bajo en álcali (ver figura 21).

Ejemplo 15. Características fisicoquímicas comparativas del material de la invención.

30 Al igual que para la microsílica descrita aquí, muestras de sílica fume de alto desempeño y de microsílica 600 fueron sometidas a determinaciones analíticas de algunos de sus parámetros físicos bajo las mismas condiciones experimentales. Como se observa en la

tabla 10, la microsílica de la invención exhibe características de desempeño semejantes a la sílica fume de alto desempeño, pero con índices de puzolanidad superiores a éste. Así mismo, los índices de puzolanidad del material de la invención son superiores a los observados para la microsílica 600.

5

Tabla 10

Parámetro	Microsílica de la Invención	Sílica fume	Microsílica 600	Cemento
SiO ₂ (%)	88 - 93	85 – 97	87 – 89	20 – 25
Área superficial (BET) (m ² /Kg)	25,000	17,000 – 30,000	N.D.	300 – 400*
Índice de puzolanidad (%)	120 - 125	120 - 140	119	N.A.
Actividad puzolánica con cal (psi)	1,279 – 1,777	1,200 – 1,660	N.D.	N.A.

* Permeabilidad al aire.

N.A. No aplica.

N.D. No determinado.

Referencias.

1. Greenwood, Peter. 2003. Mixture of sílica sols. USPat. 6596250.
2. VassOy, BjOrn. 1990. Procedure for the admixture of silicon oxide to a hydraulic cement slurry. PCT/NO90/00063.
3. Reddy, Baireddy R. 2002. Early-enhanced strength cement compositions and methods. USPat. 6478868
4. De Marco, Tiziana. 2002. Inorganic cohesion agent for self-compacting cement pastes. Pat. EP1176124.
5. Bergqvist, Hans. 1998. A method for preparation of a hardening composition. PCT/SE97/01350.
6. Newell, W.J. 1964. Cement plaster. USPat. 3135617.

7. Jaques, Stephen B. 1996. Processed silica as a natural pozzolan for use as a cementitious component in concrete and concrete products. USPat. 5554352.
8. Biagini, Stefano. 1998. Pozzolanic compositions. USPat. 5762701.
9. Berardi, Roberto. 2002. Method of making cement from tailing or rock fines containing silicate or siliceous compounds. USPat 2002/0033120.
- 5 10. Dastol, Magne. 2002. Method for production of white microsilica. USPat 2002/0025287.
11. Gutierrez, Ricardo. 2004. A stable aqueous dispersion of microsilica. PCT/US2003/021407.
- 10 12. Yamamoto, Kunio. 2000. Microsilica with a closely controlled bulk density, method and apparatus for production thereof. PCT/NO00/00058.
13. Lane, Donald R. 1991. Aqueous dispersion of microsilica having a delayed thixotropic reaction. USPat. 5028267.
14. Kinose, Yutaka. 2002. Fine spherical silica and liquid sealing resin composition containing same. USPat. 6395807.
- 15 15. Scheiner, Paul C. 1987. Microsilica slurries and method of preparation. Pat. EP0246181.
16. Bainton, John W. 1976. Addition of acidulated pozzolan to concrete and concrete products. USPat. 3953222.
- 20 17. Johnston, James Howard. 1994. Amorphous silica, its preparation and uses. PCT/NZ94/00004.
18. Guía Microsilica 600. Shotcrete. A natural pozzolan for high performance concrete. 2004.
- 25 19. Dingsoyr, Eldar. 1997. Method for treatment of silicon dioxide containing material. PCT/NO97/00088.
- 20 20. Eriksson, Bo-Erik. 1991. Process for producing an active fine aggregate for the preparation of concrete. PCT/FI90/00250.
21. Morsanyu, Anna Victoria. 1971. Improvements in or relating to high temperature mortars. Pat. GB1225629.
- 30 22. Jones, William David. 1952. Improvements in or relating to silica bricks. Pat GB 674240.
23. Prosilis. 1953. Method of manufacture of cristobalite. Pat. GB686876.

24. Vsevolod P. Kirilishin. 1980. Binder for chemically resistant concrete and process for producing this binder. USPat. 4234347.
25. Darlogeanu, Constantin. 1989. Procede d' obtention des briques silica a teneur reduite de quartz residuel. Pat. RO96824.

Reivindicaciones.

1. Una microsílica con actividad puzolánica que contiene por lo menos un 85% en peso de sílice con respecto del peso total de la microsílica, caracterizada porque la sílice contiene de un 55 a 90% en peso de cristobalita y tridimita con respecto del peso total de la sílice.
2. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque la cantidad de cristobalita y tridimita es de un 70 a 90% con respecto del peso total de la sílice.
3. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque la cristobalita y tridimita tienen un tamaño de cristal de 5 a 12 nm.
4. La microsílica de la reivindicación 3, caracterizada porque la cristobalita y tridimita tienen un tamaño de cristal de 6 a 11 nm.
5. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque tiene un índice de puzolanidad de 100 a 125%.
6. La microsílica de la reivindicación 5, caracterizada porque tiene un índice de puzolanidad de 115 a 125%.
- 15 7. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque tiene un área superficial de 25,000 m²/Kg.
8. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque tiene una distribución de tamaño de partícula igual o menor a 40 µm al 98%.
9. La microsílica de la reivindicación 1, caracterizada porque tiene una densidad igual o menor a 2.4 g/cm³.
- 20 10. La microsílica de la reivindicación 1 a 9, caracterizada porque tiene la siguiente composición:

Componente	Cantidad	Método
SiO ₂ [%]	89.08	ASTM-C114
Al ₂ O ₃ [%]	1.87	ASTM-C114
Fe ₂ O ₃ [%]	0.1	ASTM-C114
CaO [%]	3.96	ASTM-C114
MgO [%]	0.88	ASTM-C114
K ₂ O [%]	0.06	ASTM-C114
Na ₂ O [%]	0	ASTM-C114

SO ₃ [%]	0.35	ASTM-C114
PPI [%]	2.22	ASTM-C114

11. Un método para obtener la microsílica de la reinvindicación 1, caracterizado porque
 5 consiste de los pasos de:

- a) Obtener material siliceo a partir de yacimientos naturales,
- b) Seleccionar aquellas partes del yacimiento que contengan cantidades de SiO₂ iguales ó mayores al 85% en peso con respecto del peso total del material,
- c) De las partes obtenidas en b), seleccionar aquellas que tengan una densidad menor
 10 a 2.4 g/cm³,
- d) Triturar las partes obtenidas en c) hasta obtener un tamaño de partícula menor a 1/2",
- e) Calcinar el material obtenido anteriormente a una temperatura de 590 a 620°C, y
- f) Moler el material calcinado hasta obtener un tamaño de partícula de malla 325 al 96% como mínimo.

12. El método de la reinvindicación 11, caracterizado porque el yacimiento natural es de ignimbrita.

Resumen.

Se describe un nuevo material puzolánico conformado básicamente de microsílica con un 85% mínimo de sílice en su composición, donde la sílice del material está conformada principalmente de cristobalita y tridimita. A diferencia de microsílicas conformadas 5 básicamente de cuarzo, la microsílica de la invención exhibe mayores índices de puzolanidad y proporciona características de durabilidad mejoradas a cementos y concretos en proporciones menores. Así mismo se describen métodos sencillos y de bajo consumo de energía para la obtención del material puzolánico de la invención.

FIGURA 10

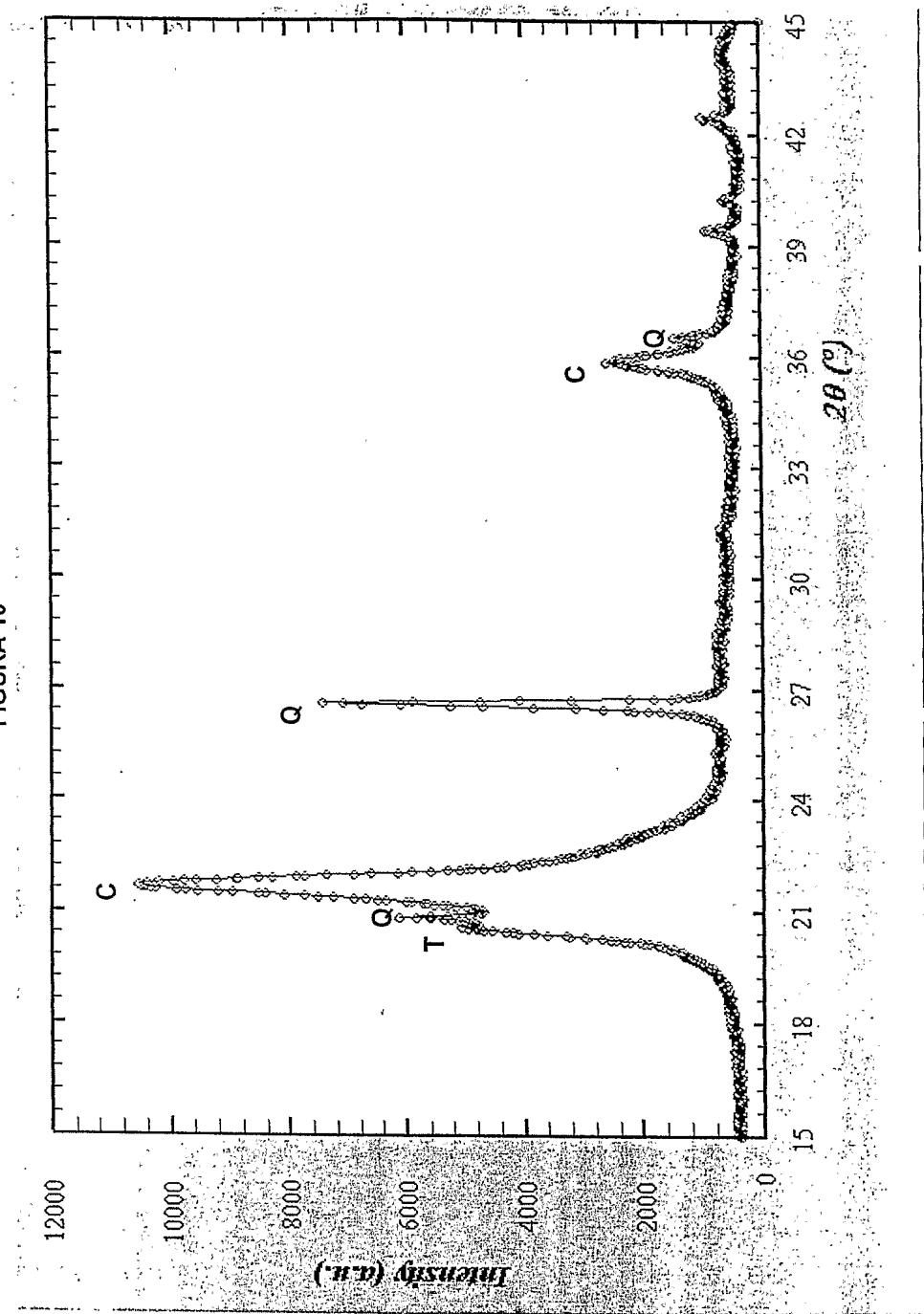


FIGURA 11

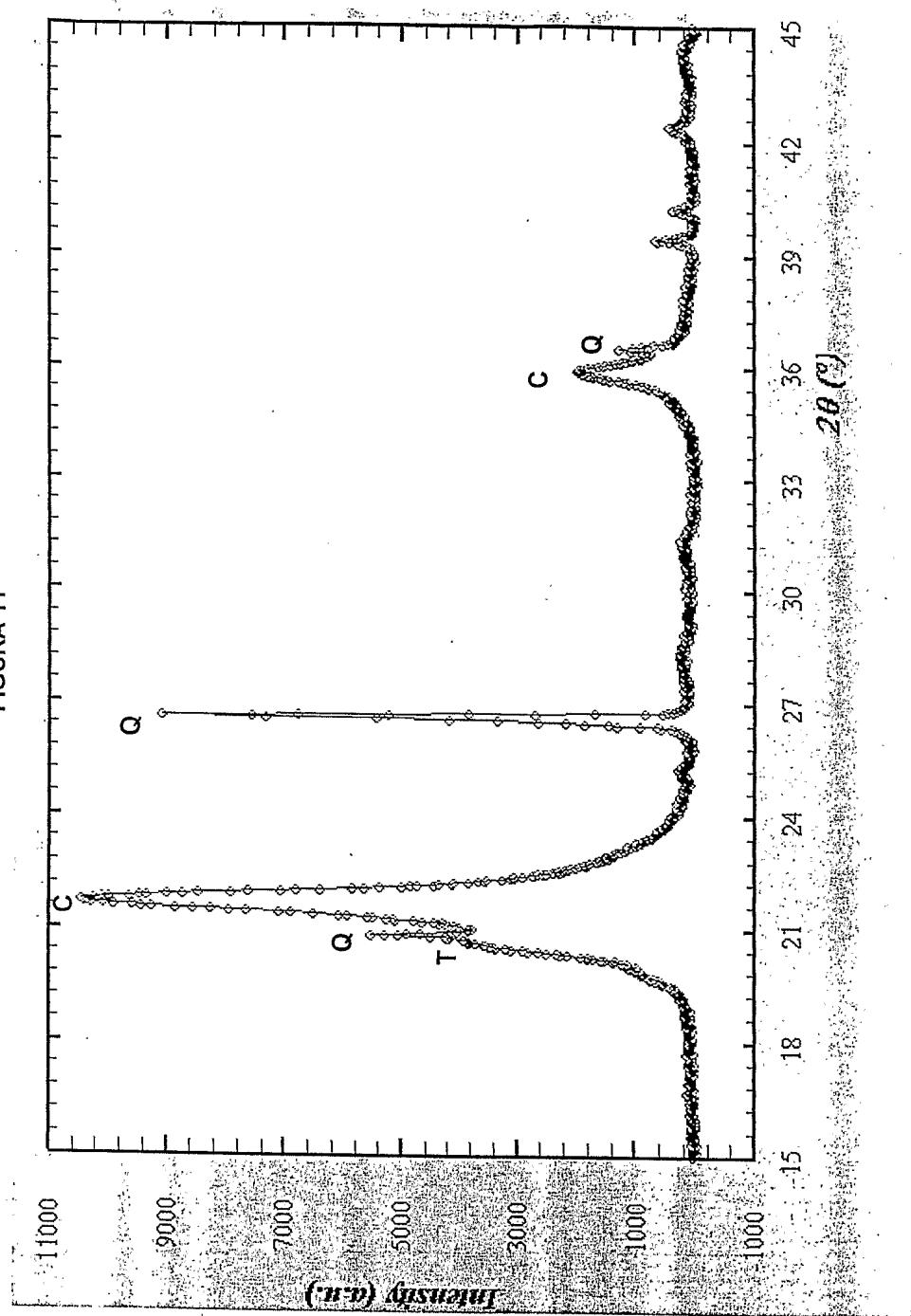


FIGURA 12

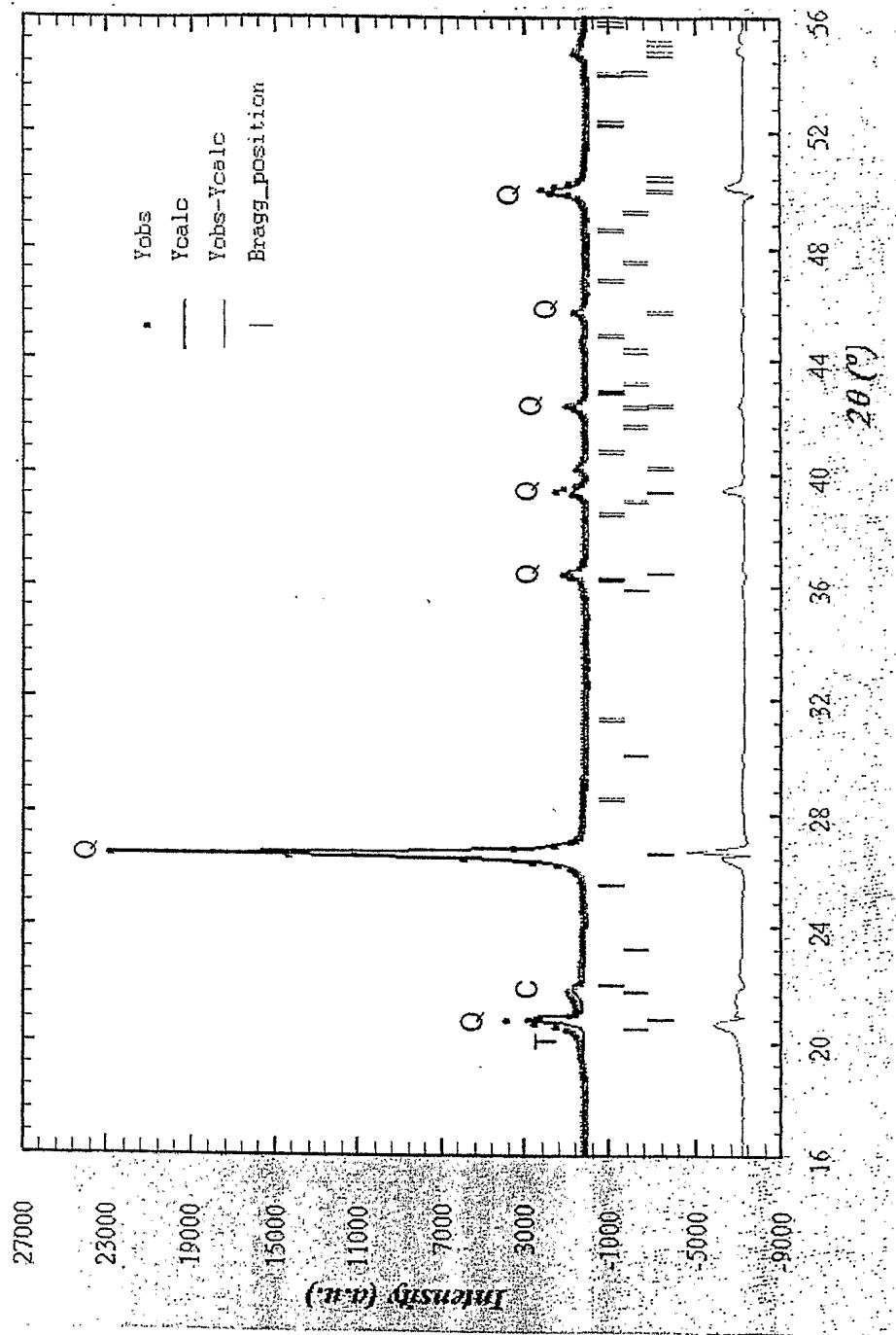


FIGURA 13

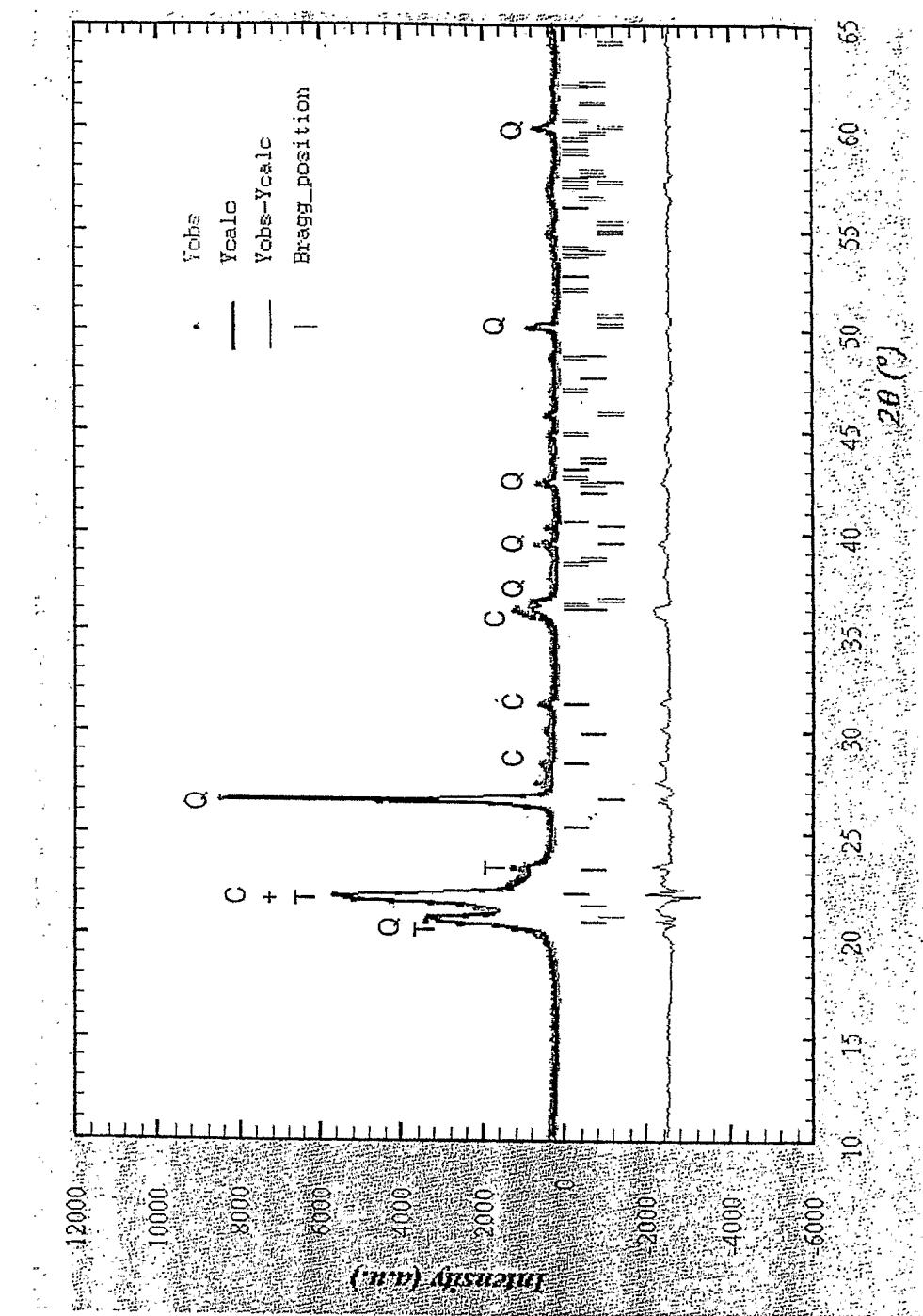


FIGURA 14

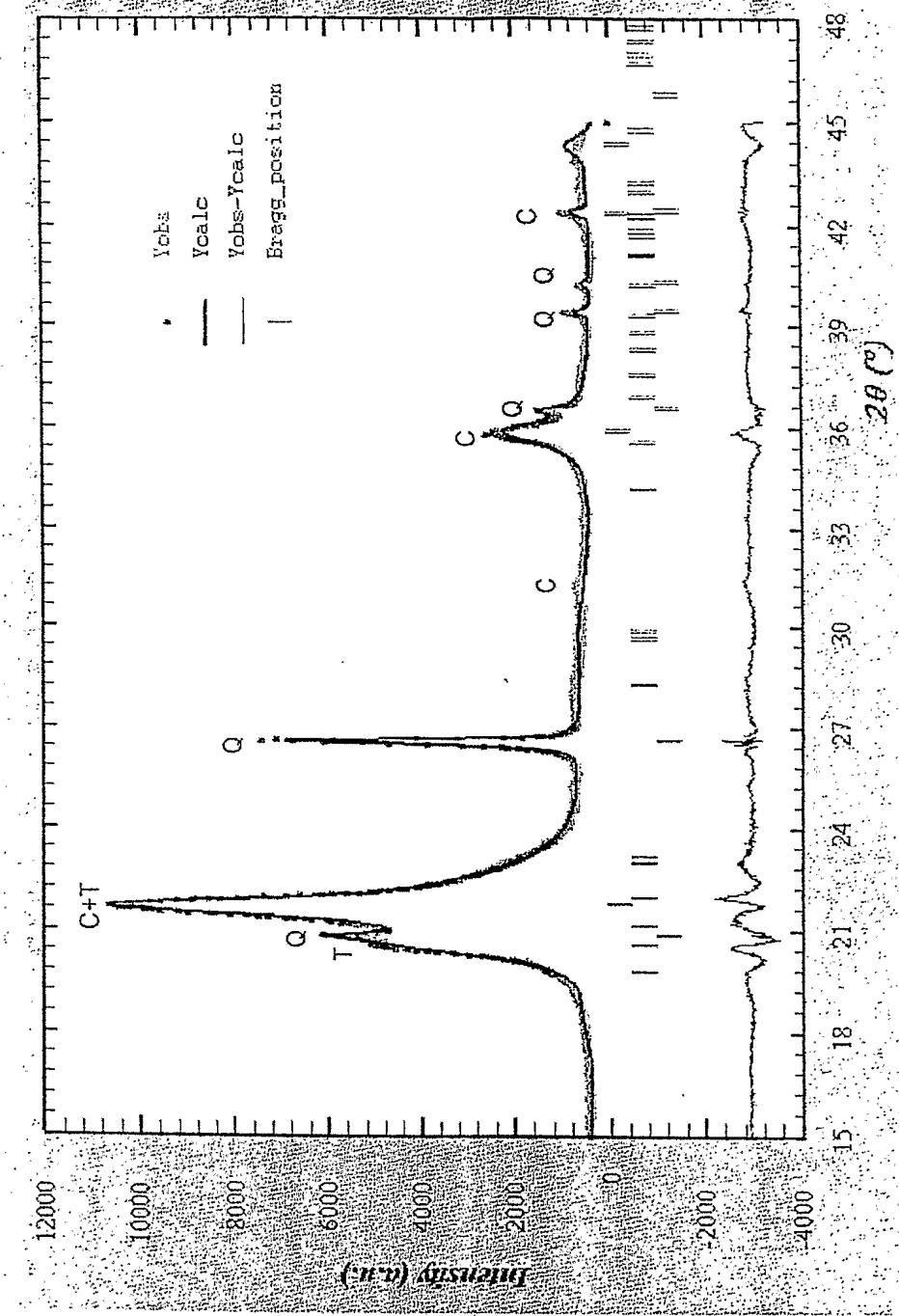


FIGURA 15

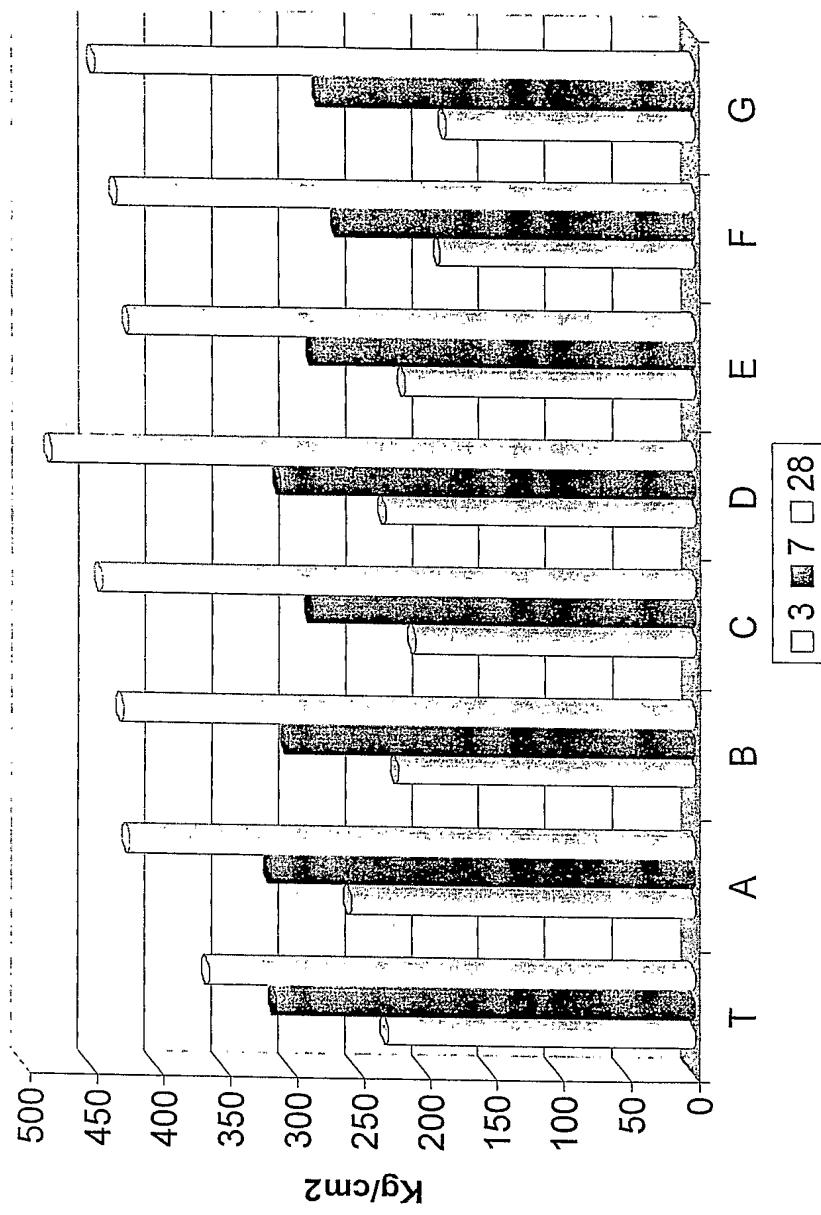


FIGURA 16

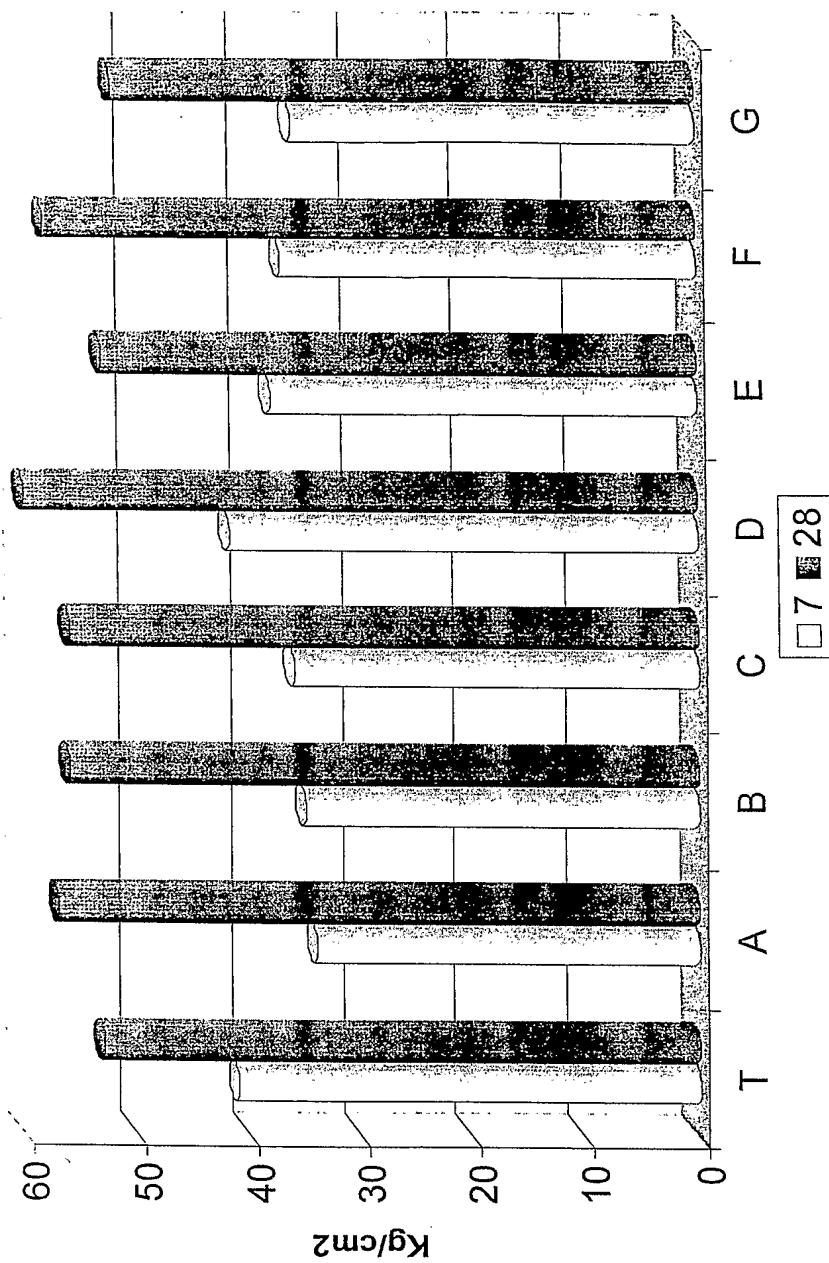


FIGURA 17

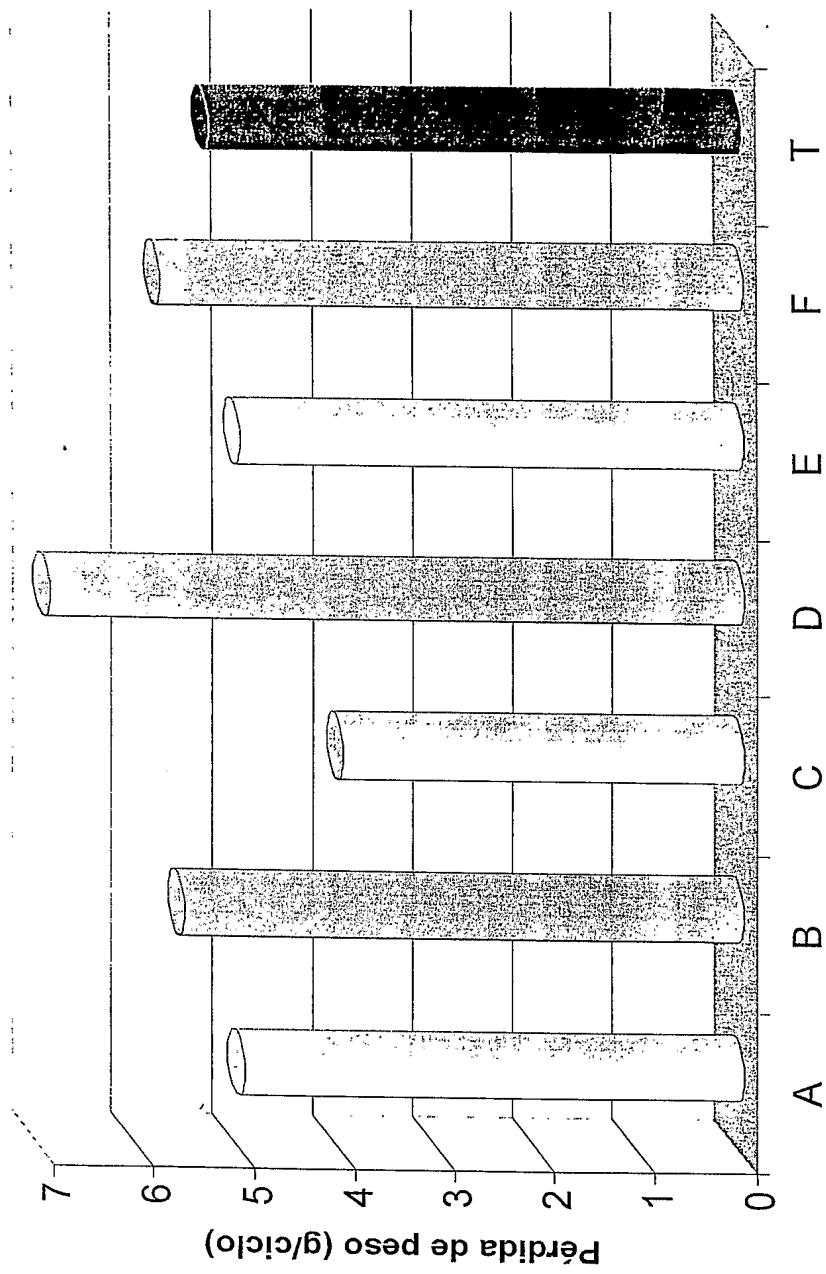


FIGURA 18

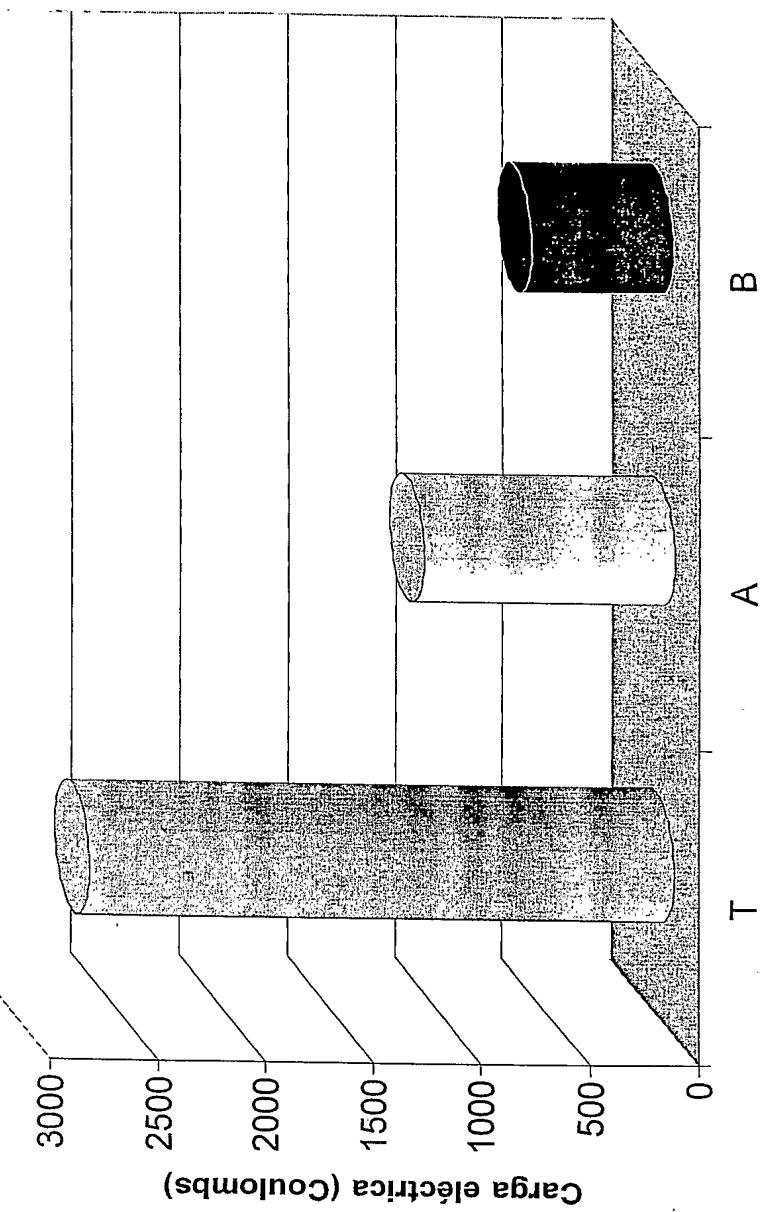


FIGURA 19

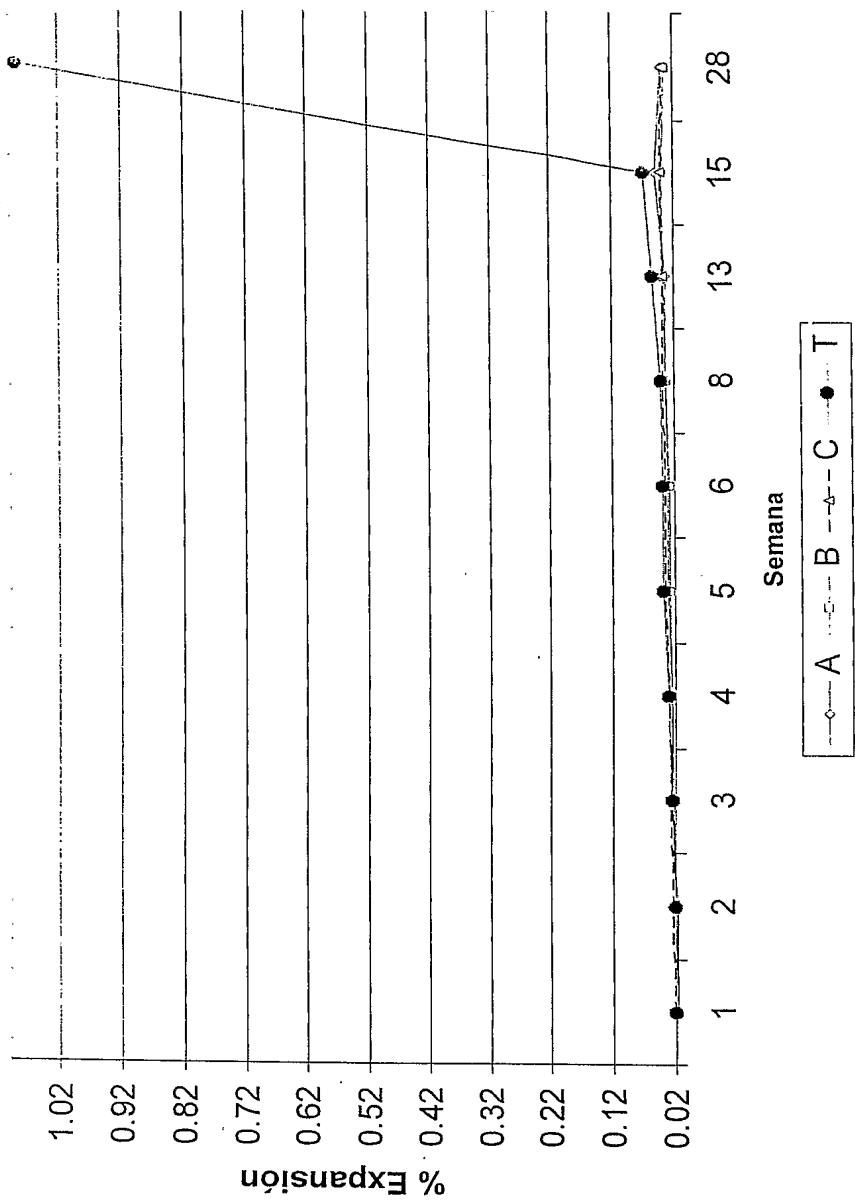


FIGURA 20

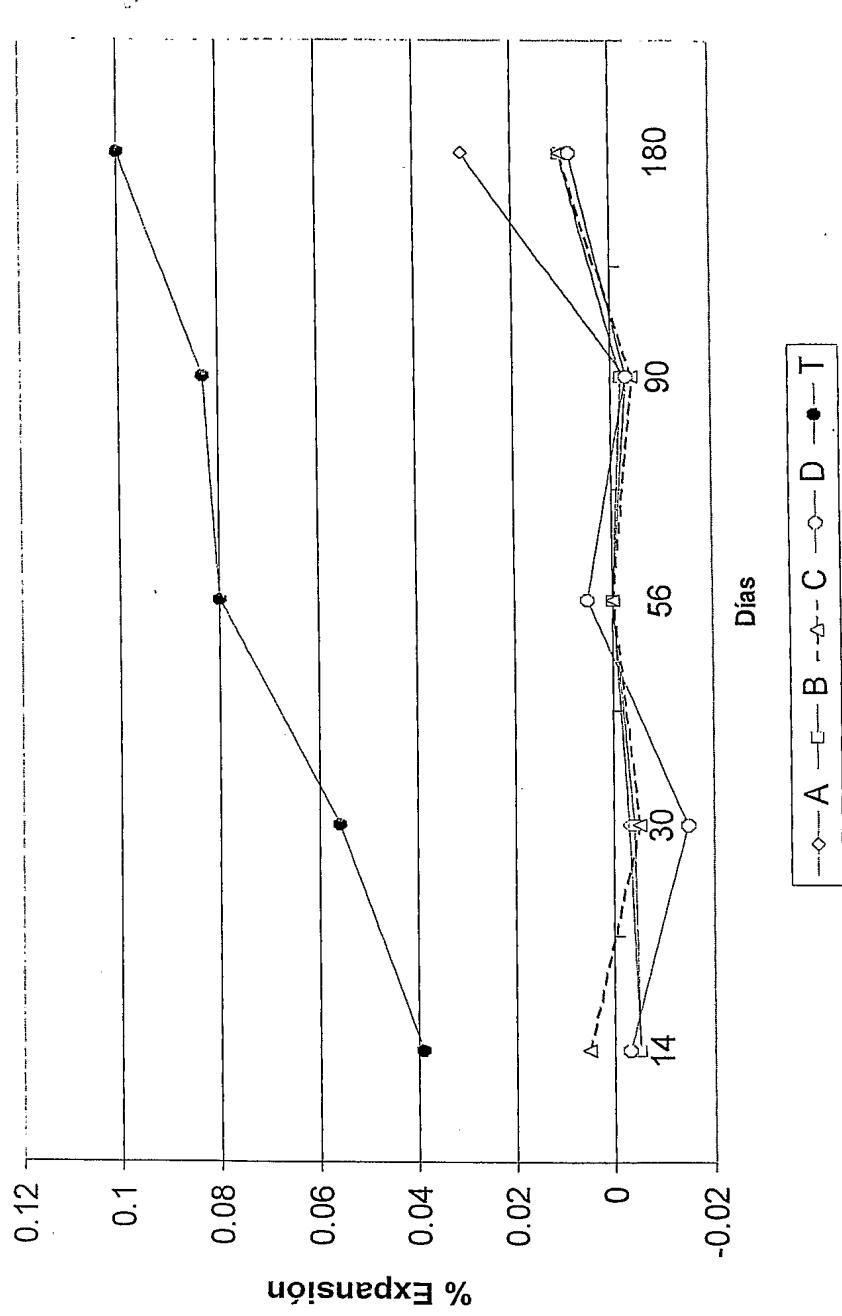


FIGURA 21

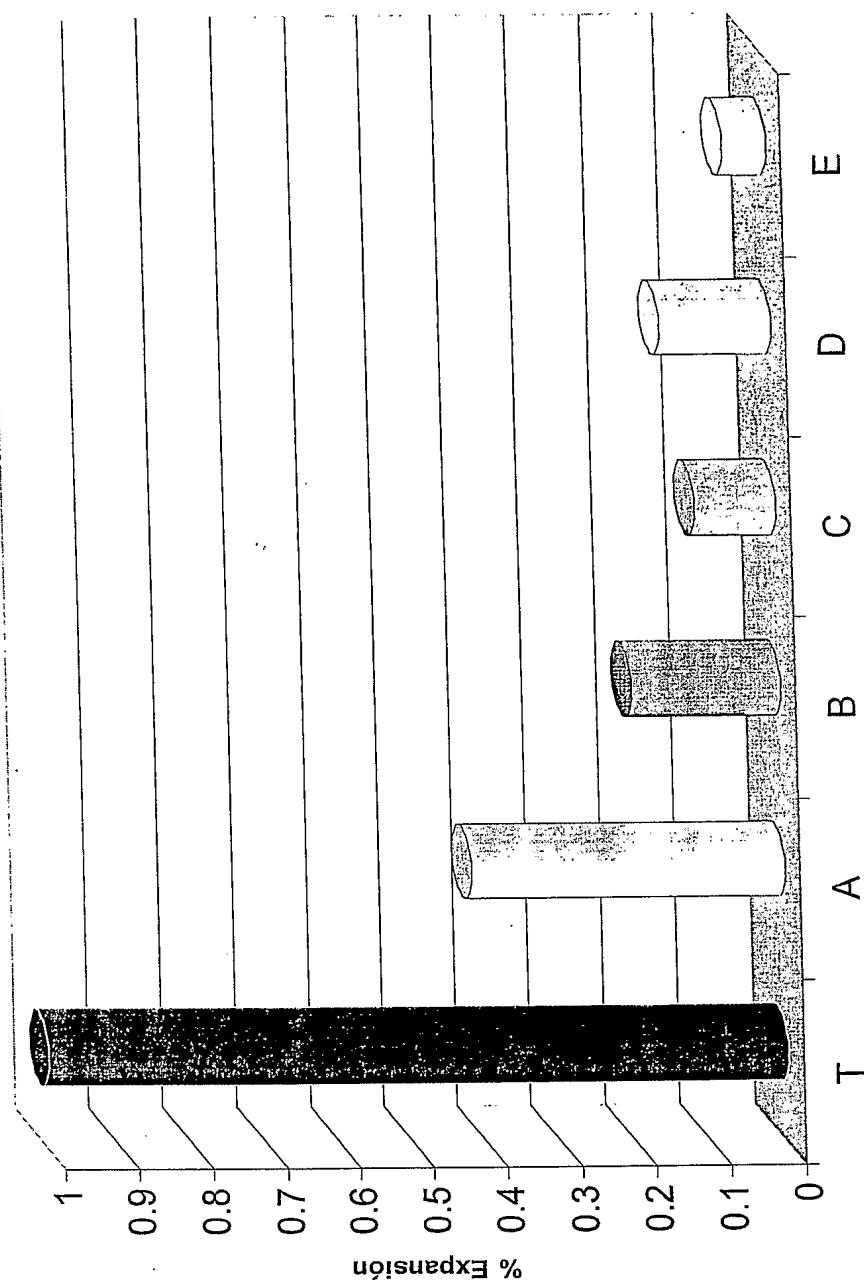


FIGURA 1

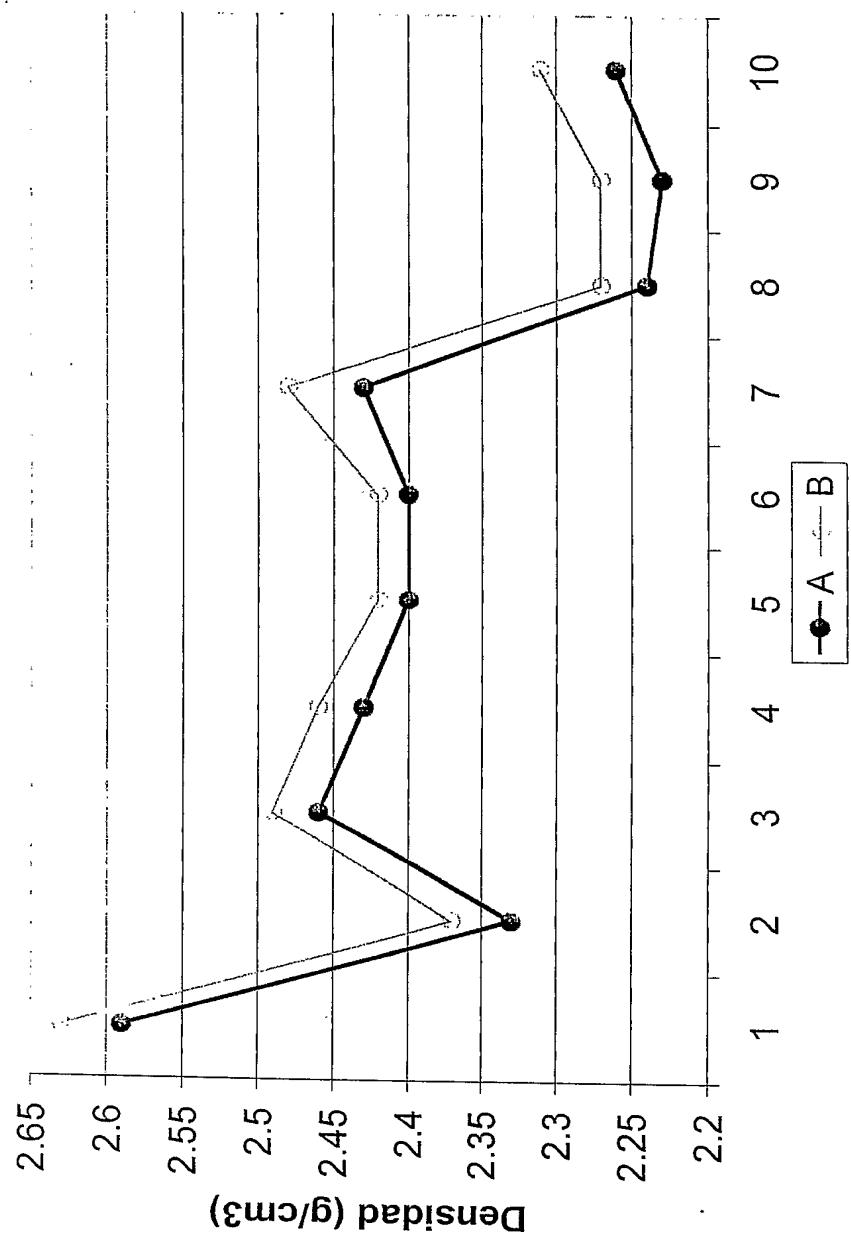


FIGURA 2

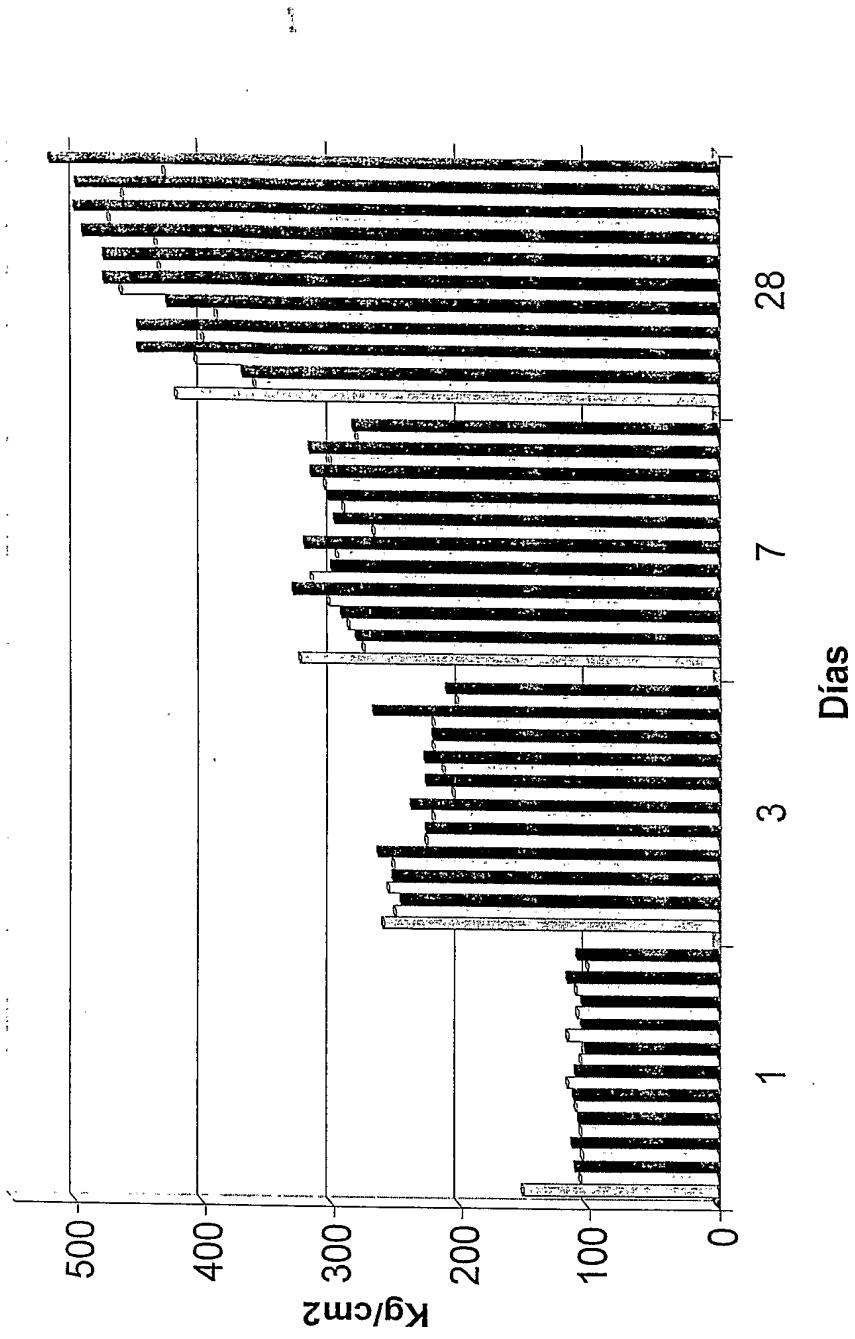


FIGURA 3

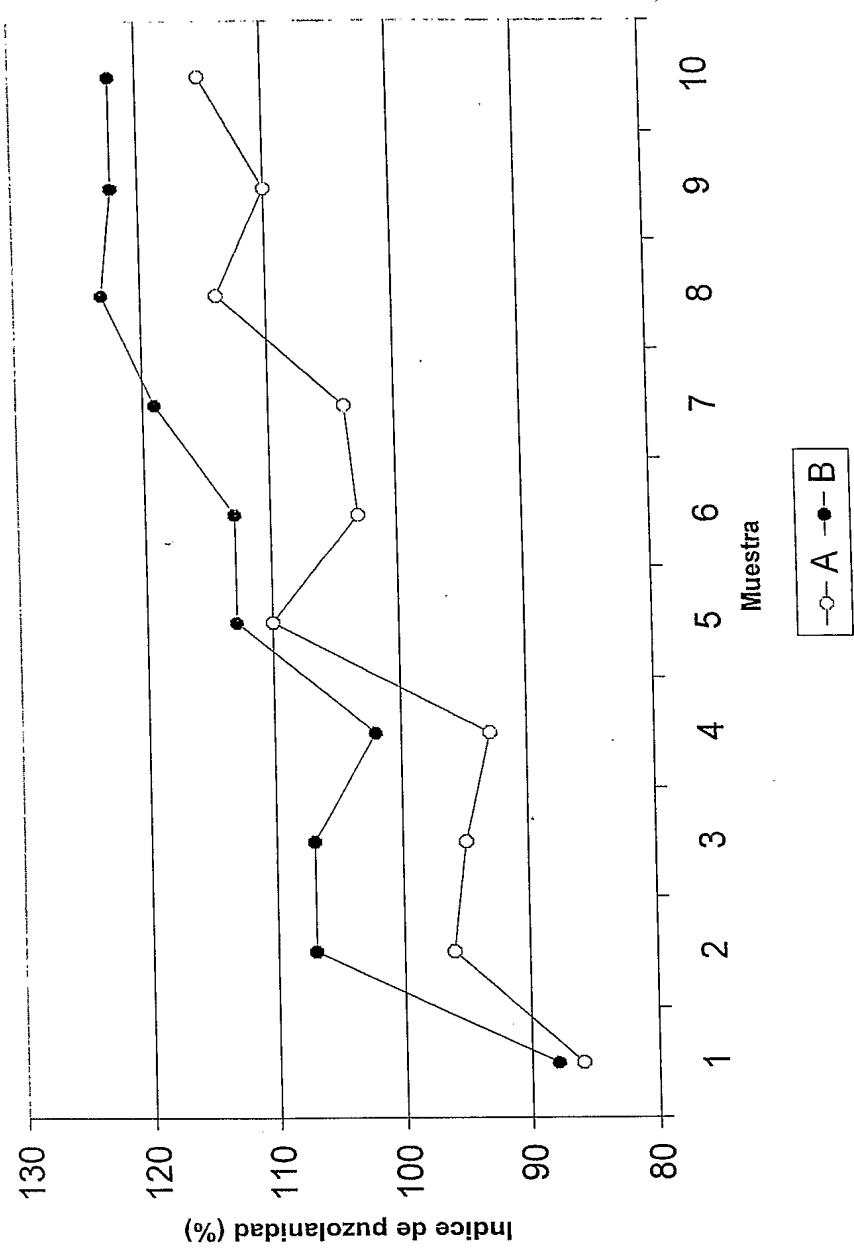


FIGURA 4

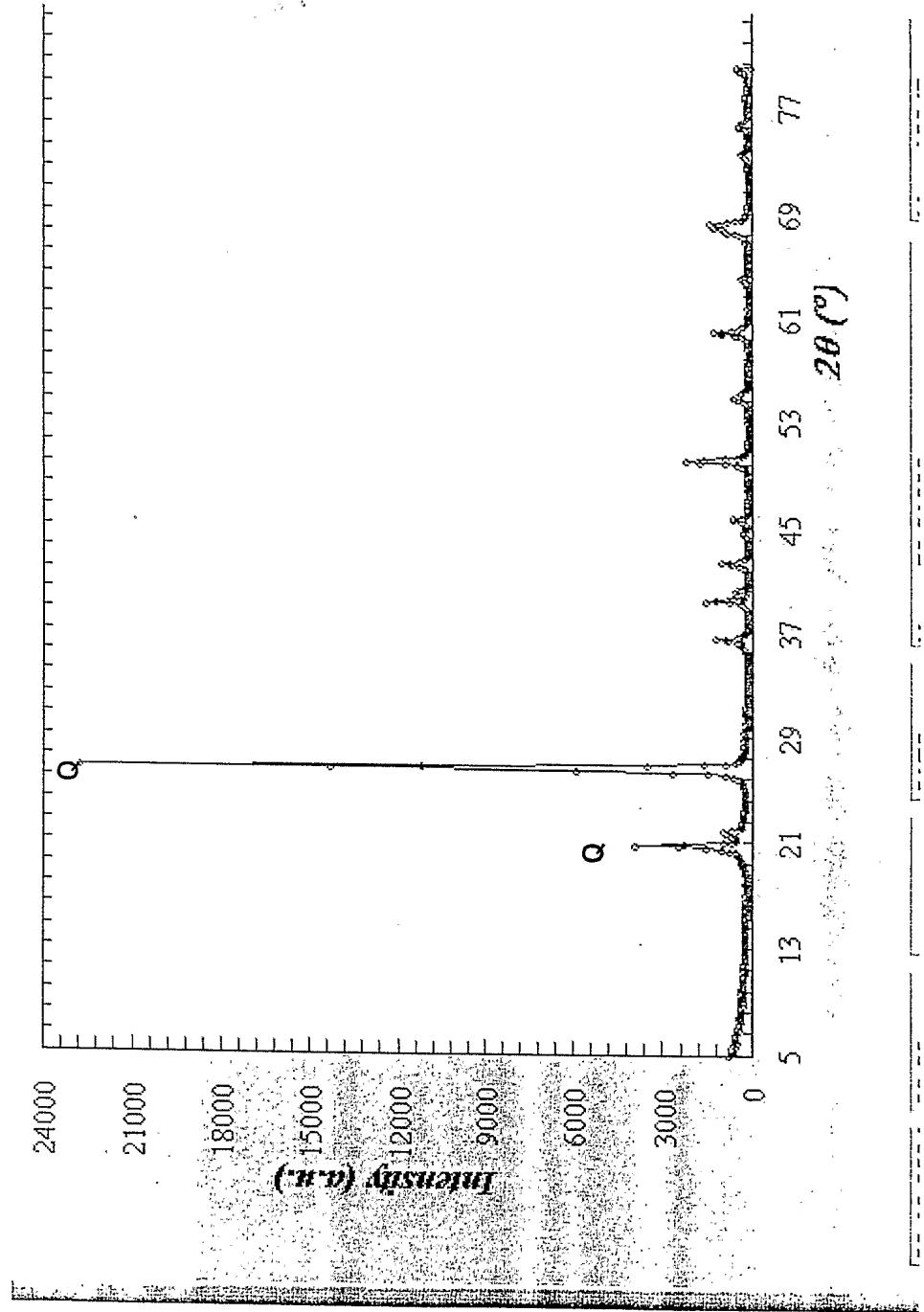


FIGURA 5

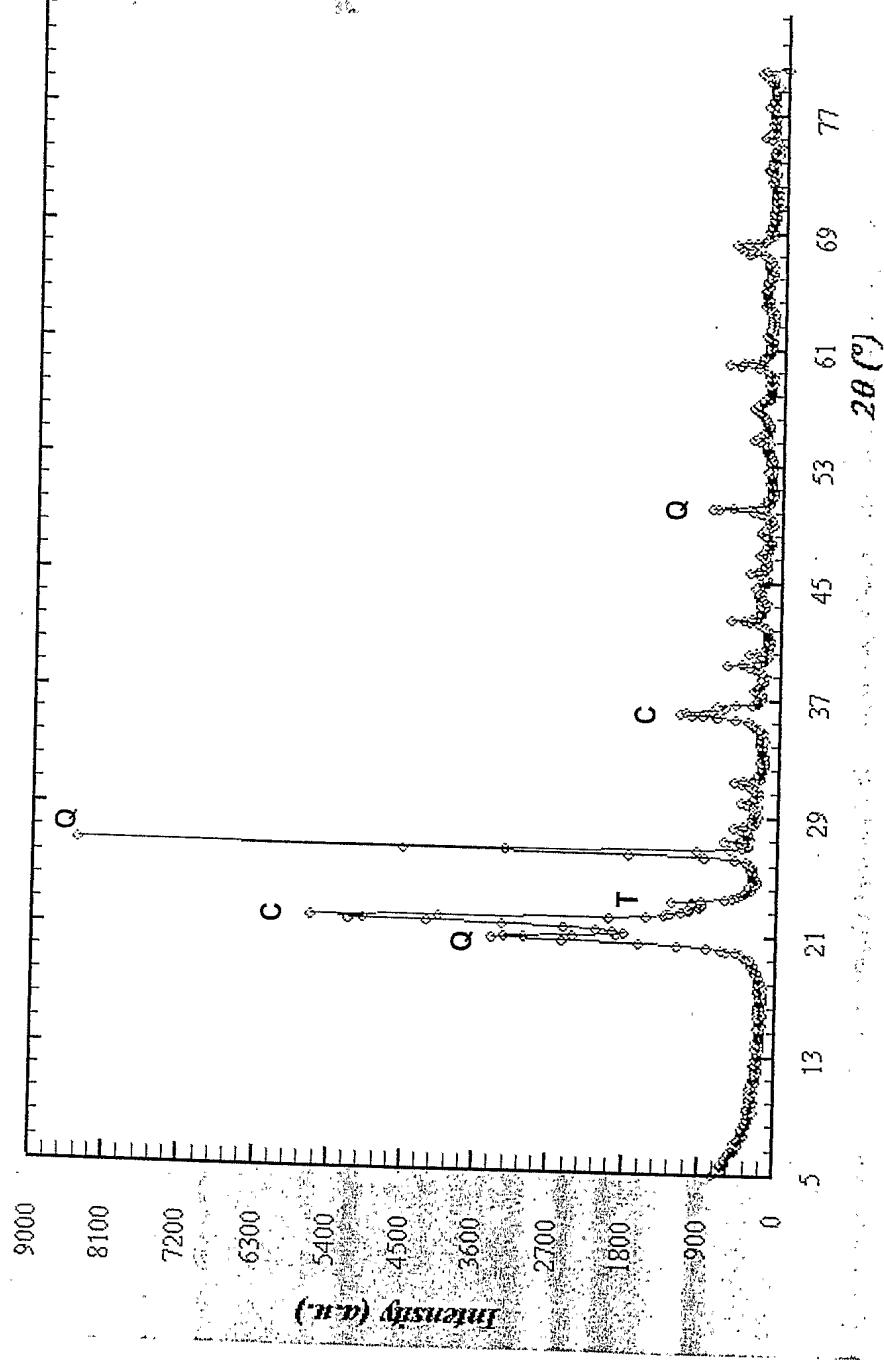


FIGURA 6

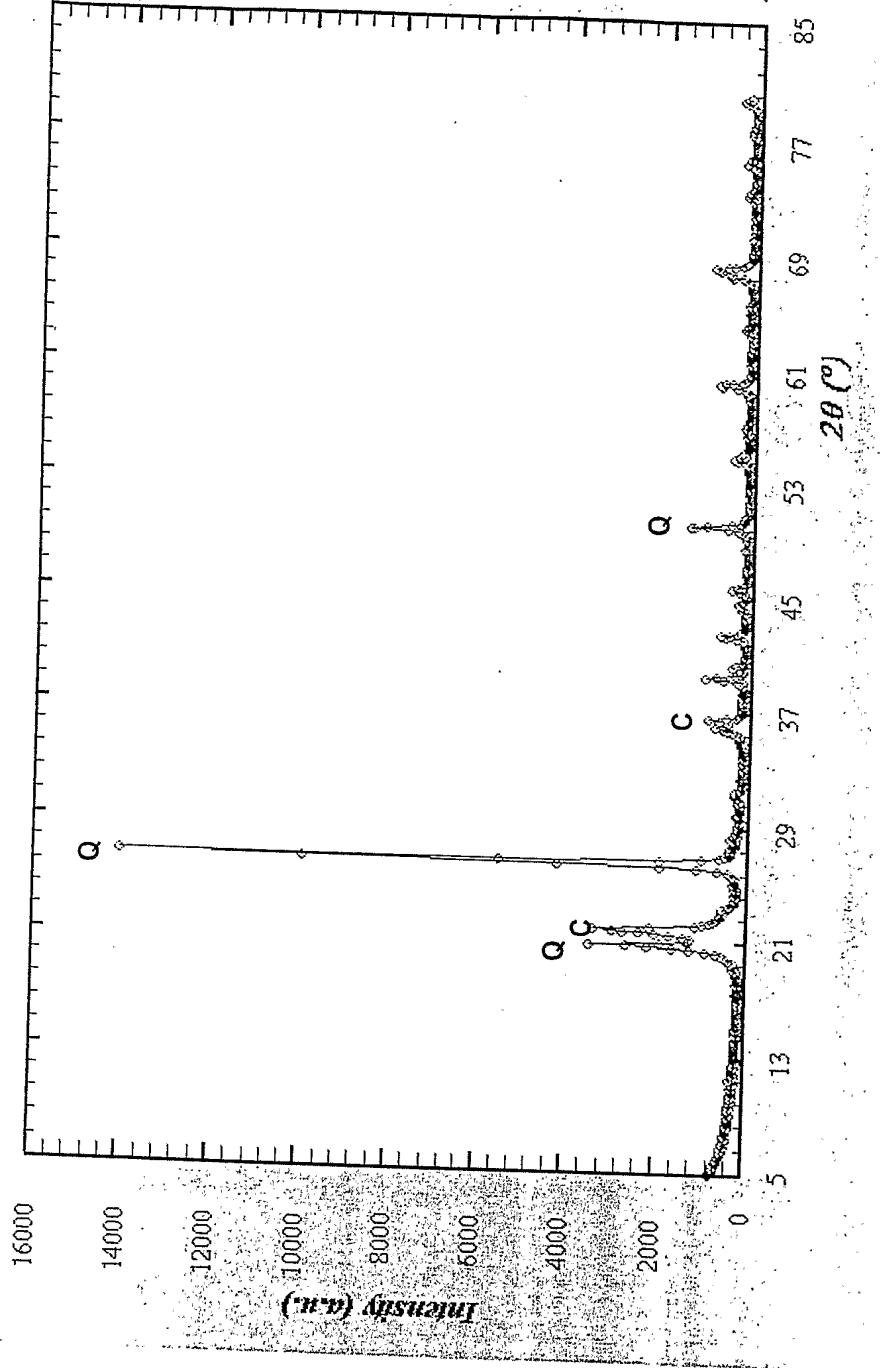


FIGURA 7

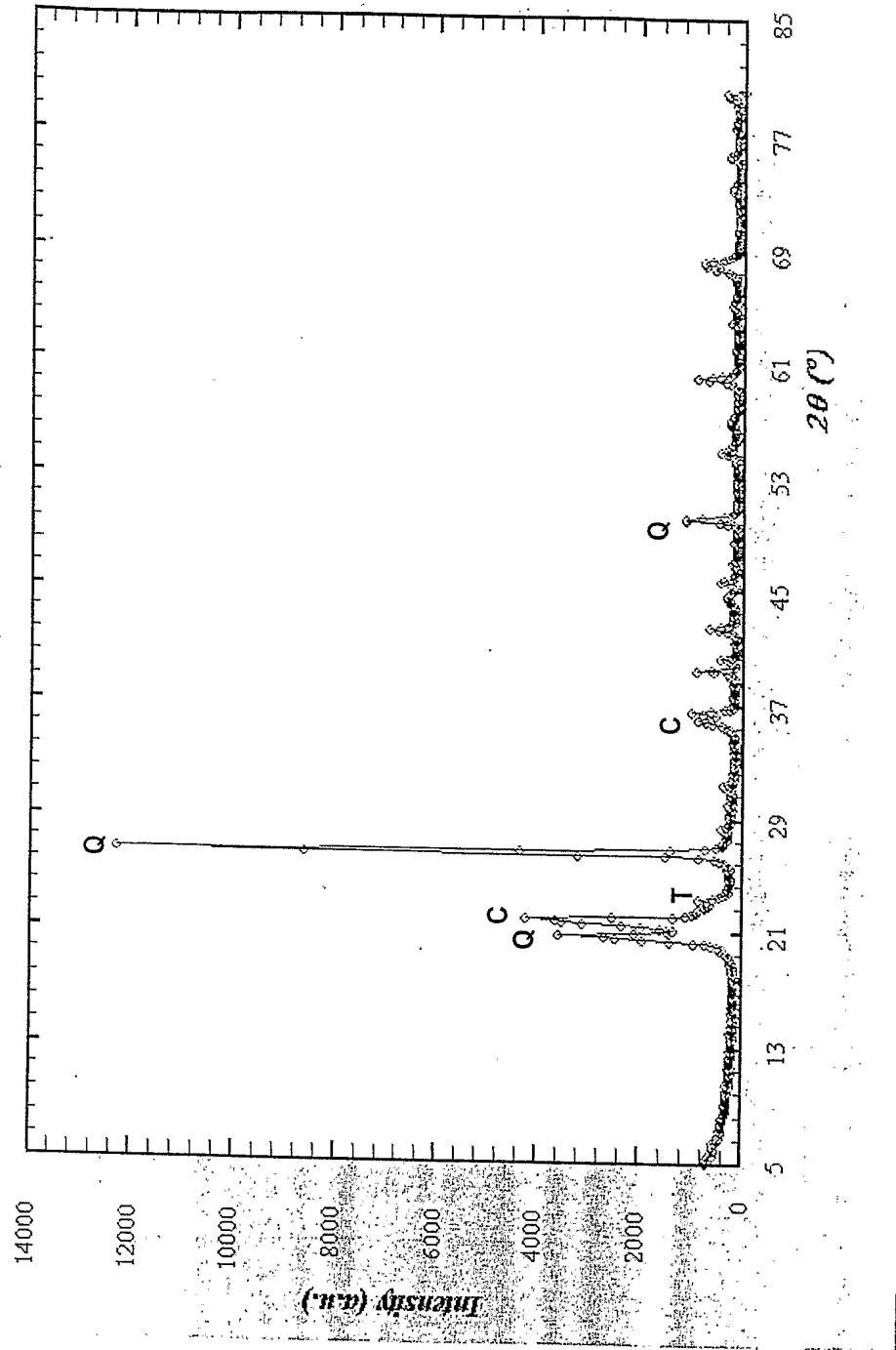


FIGURA 8

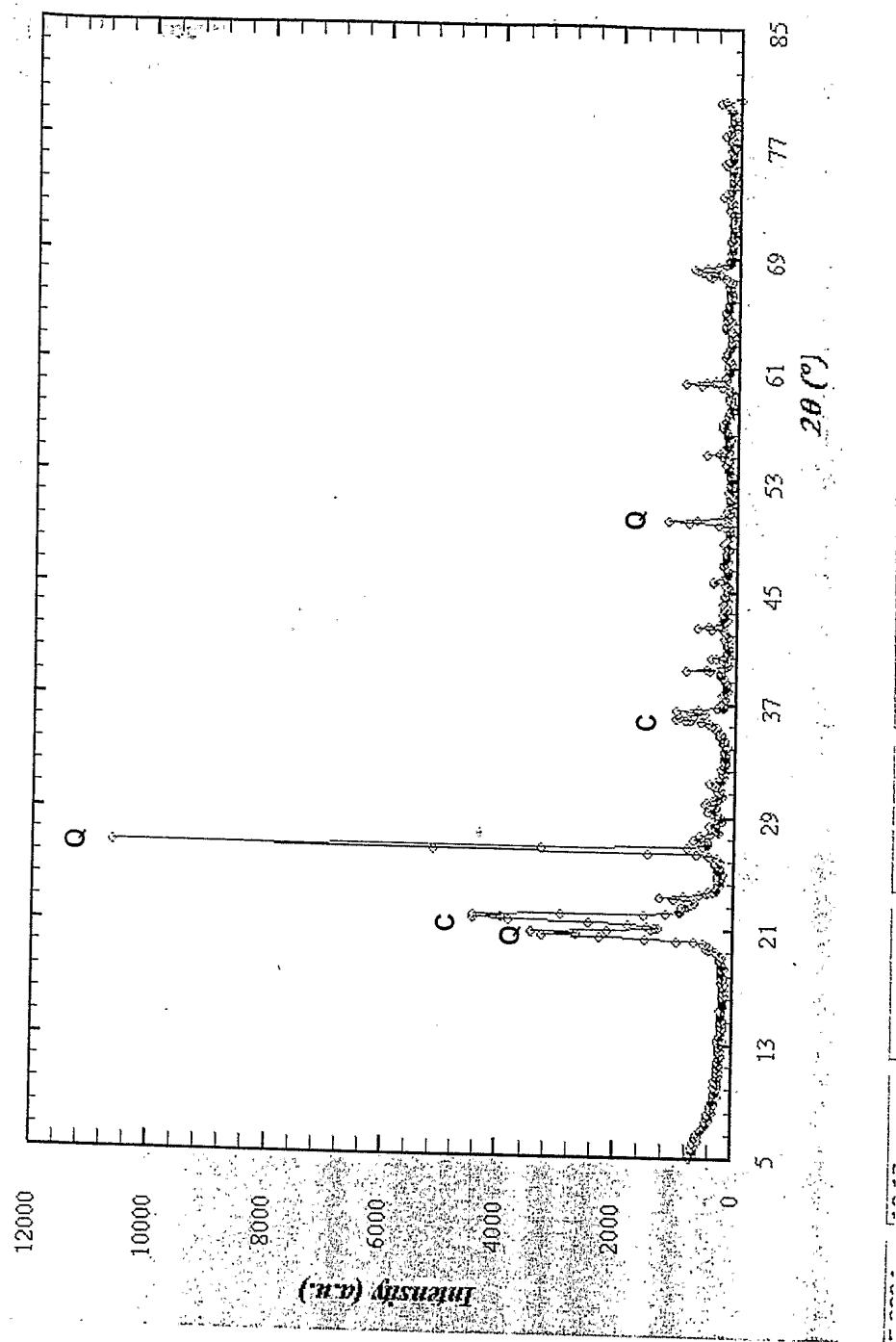
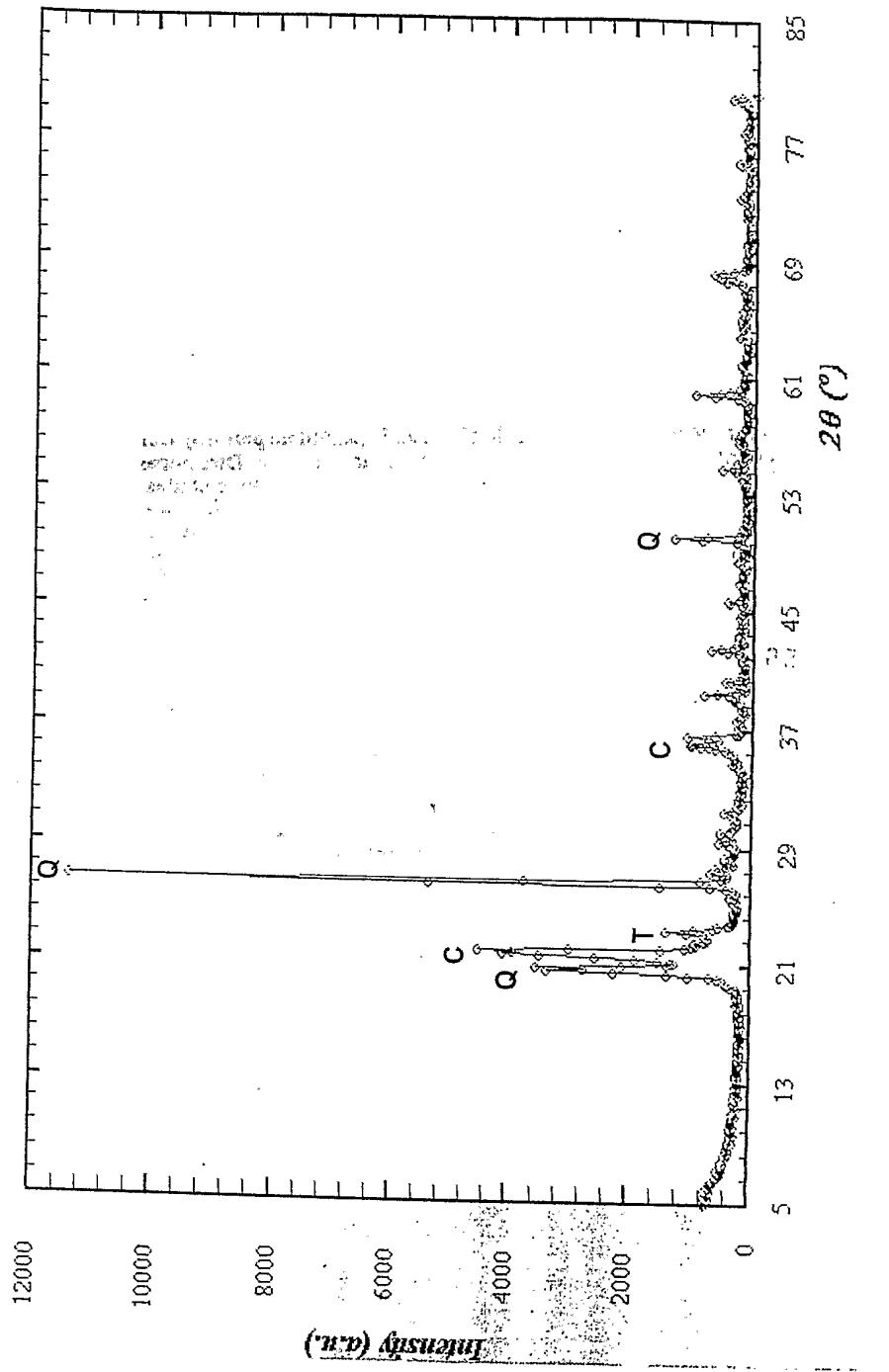


FIGURA 9



Q

Q